

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-199936

(43)Date of publication of application : 18.07.2000

(51)Int.Cl.

G03C 1/498

(21)Application number : 11-001159

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 06.01.1999

(72)Inventor : MURAMATSU YASUHIKO

(54) HEAT-DEVELOPING PHOTSENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat-developing photosensitive material superior in film strength and storage stability, and further capable of keeping high contrast by incorporating an organic silver salt and photosensitive silver halide grains and a reducing agent and a specified compound.

SOLUTION: This heat-developing photosensitive material contains an organic silver salt and photosensitive silver halide grains and a reducing agent and, in addition, a compound having 2 or more cyclic acid anhydride groups, and this compound is not limited by other than the number of the above groups and molecular weight and the like, but it is preferably a compound represented by formula I in which A is a bonding group; B is a group represented by formula II; (n) is an integer of 2-6; plural B combined with A may be same or different; and in formula II, Z may be an atomic group necessary to form a monoor polycyclic optionally substituted group.

 $A-(B)_n$

I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C), 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-199936

(P2000-199936A)

(43)公開日 平成12年7月18日(2000.7.18)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
G 0 3 C 1/498	5 0 2	G 0 3 C 1/498	5 0 2 2 H 1 2 3

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 47 頁)

(21)出願番号 特願平11-1159

(22)出願日 平成11年1月6日(1999.1.6)

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 村松 靖彦

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

Fターム(参考) 2H123 AB00 AB03 AB23 AB25 AB28

BB00 BB03 BB27 BB28 BB33

BB36 CA00 CA22 CB00 CB03

EA07

(54)【発明の名称】 熱現像感光材料

(57)【要約】

【課題】 膜強度及び経時安定性に優れ、さらに、長期間保存した場合でも硬調性に優れた熱現像感光材料を提供する。

【解決手段】 支持体上に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子及び還元剤を有し、①環状酸無水物基を2個以上有する化合物、②アセタール基を2個以上有する化合物、③少なくとも1種のカルボジイミド化合物と少なくとも1種の酸無水物、又は④2-置換アクリレート基を2個以上有する化合物が添加されて形成された熱現像感光材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子及び還元剤を有し、環状酸無水物基を2個以上有する化合物が添加されて形成されたことを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項2】 環状酸無水物基を2個以上有する化合物が下記一般式(1)で表されることを特徴とする請求項1に記載の熱現像感光材料。

【化1】

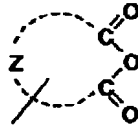
一般式(1)



〔式中、Aは連結基を表し、Bは下記一般式(B-1)で表される基を表し、nは2から6の整数を表す。Aに連結されている複数のBで表される基は各々同じでも、異なってもよい。〕

【化2】

一般式(B-1)



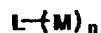
〔式中、Zは単環又は多環系を形成するのに必要な原子群を表す。〕

【請求項3】 支持体上に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子及び還元剤を有し、アセタール基を2個以上有する化合物が添加されて形成されたことを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項4】 アセタール基を2個以上有する化合物が下記一般式(2)で表されることを特徴とする請求項3に記載の熱現像感光材料。

【化3】

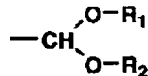
一般式(2)



〔式中、Lは連結基を表し、Mは下記一般式(M-1)で表される基を表し、nは2から6の整数を表す。Lに連結されている複数のMで表される基は各々同じでも、異なってもよい。〕

【化4】

一般式(M-1)



〔式中、R₁、R₂は各々置換基を有してもよい脂肪族基を表し、互いに結合して環を形成してもよい。〕

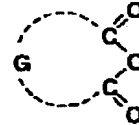
【請求項5】 更にカルボン酸化合物及びスルホン酸化合物から選ばれる少なくとも1種が添加されたことを特徴とする請求項3又は4に記載の熱現像感光材料。

【請求項6】 支持体上に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子及び還元剤を有し、少なくとも1種のカルボジイミド化合物と少なくとも1種の酸無水物が添加されて形成されたことを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項7】 前記酸無水物が下記一般式(3)で表されることを特徴とする請求項6に記載の熱現像感光材料。

【化5】

一般式(3)



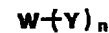
10 〔式中、Gは単環又は多環系を形成するのに必要な原子群を表す。〕

【請求項8】 支持体上に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子及び還元剤を有し、2-置換アクリレート基を2個以上有する化合物が添加されて形成されたことを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項9】 2-置換アクリレート基を2個以上有する化合物が下記一般式(4)で表されることを特徴とする請求項8に記載の熱現像感光材料。

【化6】

一般式(4)

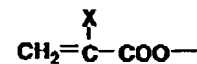


20

〔式中、Wは連結基を表し、Yは下記一般式(Y-1)で表される基を表し、nは2から6の整数を表す。Wに連結されている複数のYで表される基は各々同じでも、異なってもよい。〕

【化7】

一般式(Y-1)



〔式中、Xは電子吸引基を表す。〕

30 【請求項10】 ヒドラジン誘導体を含有することを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8又は9に記載の熱現像感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は長期保存性に優れた熱現像感光材料、特に白黒熱現像感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来印刷製版や医療の分野では、画像形成材料の湿式処理に伴う廃液が、作業性の上で問題となっており、近年では環境保全、省スペースの観点からも処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッターやレーザー・イメージャーにより効率的な露光が可能で、高解像度で鮮明な黒色画像を形成することができる写真技術用途の光熱写真材料に関する技術が必要とされている。この技術として、例えば、米国特許第3,152,904号、同3,487,075号及びD. モーガン(Morgan)による「ドライシルバ写真材料(Dry Silver Photographic Materials)」(Handbook of Imaging Materials,

Marcel Dekker, Inc. 第48頁, 1991)等に記載されているように、支持体上に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子、還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、熱現像銀塩タイプの写真感光材料は、感光性ハロゲン化銀、有機銀塩、還元剤等の画像形成要素が感光材料中に含有されることから、経時安定性が原理的に劣化しやすく、また膜強度が不十分という問題点を抱えている。

【0004】また、印刷製版用としては硬調な画像を得られる感光材料が必要であり、その硬調化技術として米国特許第5,545,505号や同5,464,738号に記載されているようにヒドラジン誘導体を使用することが知られているが、これらの硬調化感光材料では長期間保存した場合に、軟調化が著しく起こり問題である。

【0005】本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、膜強度及び経時安定性に優れ、さらに、長期間保存した場合でも硬調性に優れた熱現像感光材料を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、

① 支持体上に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子及び還元剤を有し、環状酸無水物基を2個以上有する化合物が添加されて形成された熱現像感光材料、環状酸無水物基を2個以上有する化合物が前記一般式(1)で表されること、

② 支持体上に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子及び還元剤を有し、アセタール基を2個以上有する化合物が添加されて形成された熱現像感光材料、アセタール基を2個以上有する化合物が前記一般式(2)で表されること、更にカルボン酸化合物及びスルホン酸化合物から選ばれる少なくとも1種が添加されたこと、

③ 支持体上に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子及び還元剤を有し、少なくとも1種のカルボジイミド化合物

と少なくとも1種の酸無水物が添加されて形成された熱現像感光材料、前記酸無水物が前記一般式(3)で表されること、

④ 支持体上に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子及び還元剤を有し、2-置換アクリレート基を2個以上有する化合物が添加されて形成された熱現像感光材料、2-置換アクリレート基を2個以上有する化合物が前記一般式(4)で表されること、及び①～④がヒドラジン誘導体を含有すること、によって達成される。

10 【0007】以下、本発明について詳細に説明する。

【0008】本発明に用いられる環状酸無水物基を2個以上有する化合物はいずれのものであってもよく、環状酸無水物基の数、分子量、その他に制限はないが前記一般式(1)で表される化合物が好ましい。

【0009】一般式(B-1)において、Zは単環又は多環系を形成するのに必要な原子群を表すが、これらの環系は未置換であっても良く、置換されていても良い。置換基の例には、アルキル基(例えば、メチル、エチル、ヘキシル)、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、オクチルオキシ)、アリール基(例えば、フェニル、ナフチル、トリル)、ヒドロキシ基、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、ブチルチオ)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ)、アシル基(例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル)、スルホニル基(例えば、メチルスルホニル、フェニルスルホニル)、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ、ベンゾキシ)、ハロゲン(例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基)、カルボキシ基、シアノ基、スルホ基、及びアミノ基が含まれる。

30 【0010】以下に、本発明の環状酸無水物基を2個以上有する化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

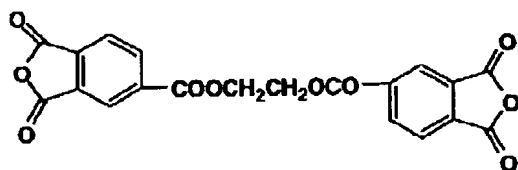
【0011】

【化8】

(4)

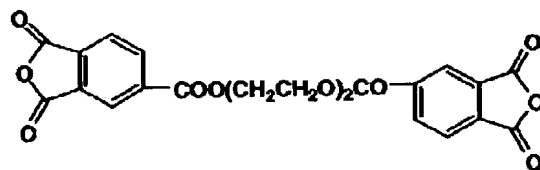
特開2000-199936

5
1-1

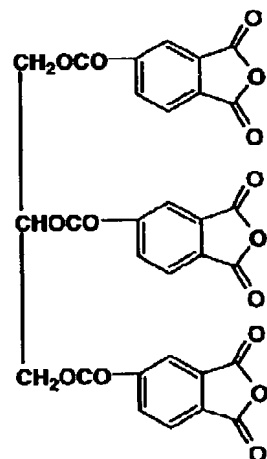


6

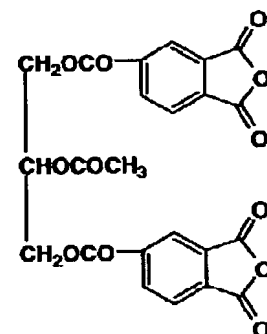
1-2



1-3



1-4



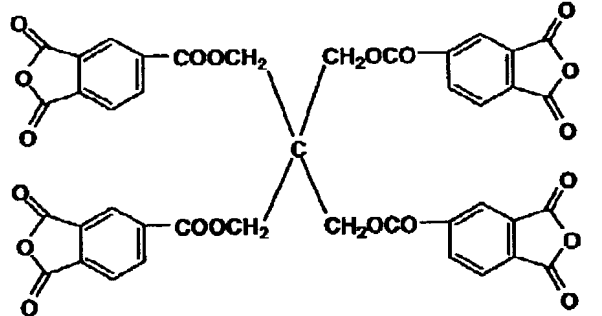
【0012】

* * 【化9】

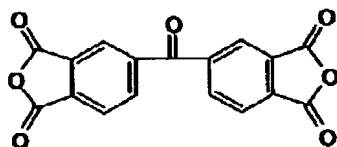
(5)

特開2000-199936

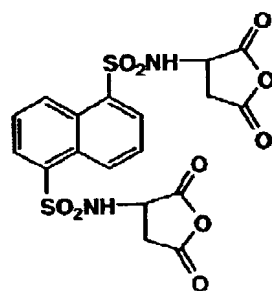
7
1-5



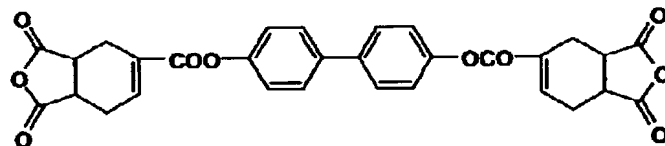
1-6



1-7

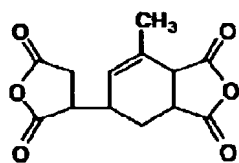


1-8

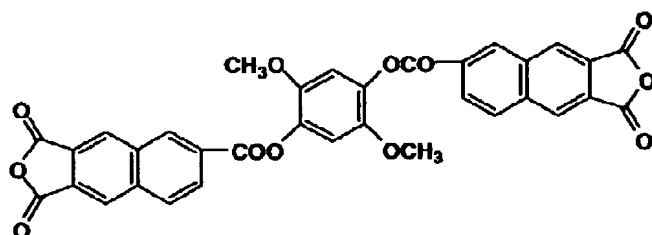


【0013】

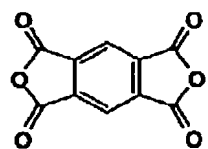
* * 【化10】

1-9⁹

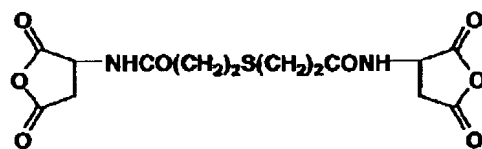
1-10



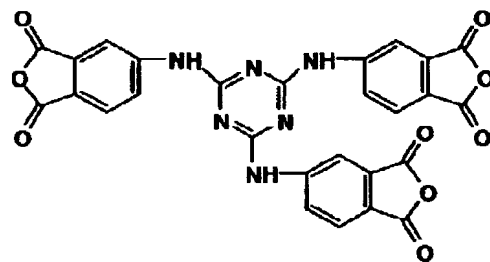
1-11



1-12

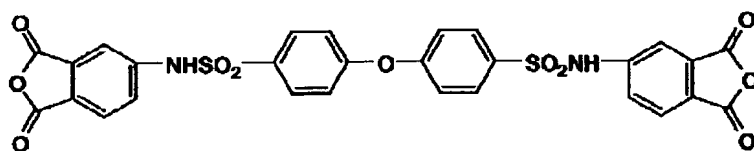


1-13

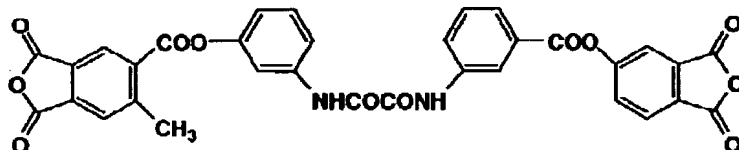


【0014】

* * 【化11】

11
1-14

1-15



【0015】これらの環状酸無水物基を2個以上有する化合物は、1種のみを用いても2種以上を併用しても良い。その添加量は特に制限はないが、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル/ m^2 の範囲が好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル/ m^2 の範囲である。

【0016】本発明の環状酸無水物基を2個以上有する化合物は、感光層、表面保護層、中間層、アンチハレーション層、下引き層等の支持体の感光層側の任意の層に添加でき、これらの層の中の1層又は2層以上に添加することができる。また、併せて支持体の感光層と反対側の任意の層に添加することができる。なお、両面に感光層が存在するタイプの感材ではいずれの層であってもよい。

【0017】本発明に用いられるアセタール基を2個以上有する化合物はいずれのものであってもよく、アセタール基の数、分子量、その他に制限はないが、前記一般式(2)で表される化合物が好ましい。

【0018】一般式(M-1)において、 R_1 、 R_2 が有してもよい置換基の例には、アルコキシ基(例えば、メ*

*トキシ、エトキシ、オクチルオキシ)、アリール基(例えば、フェニル、ナフチル、トリル)、ヒドロキシ基、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、ブチルチオ)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ)、アシル基(例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル)、スルホニル基(例えば、メチルスルホニル、フェニルスルホニル)、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ、ベンゾキシ)、ハロゲン(例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基)、カルボキシル基、シアノ基、スルホ基、及びアミノ基が含まれる。 R_1 、 R_2 が互いに結合して環を形成する場合は5~7員環であることが好ましい。

【0019】以下に、本発明のアセタール基を2個以上有する化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

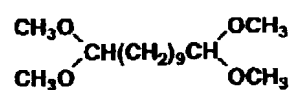
【0020】

【化12】

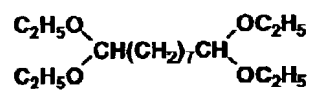
13

14

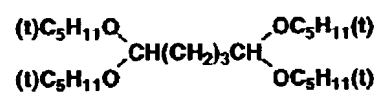
2-1



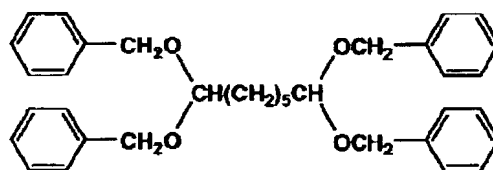
2-2



2-3



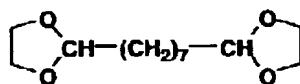
2-4



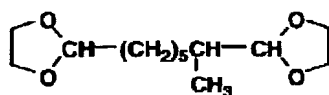
2-5



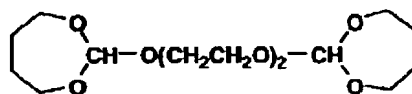
2-6

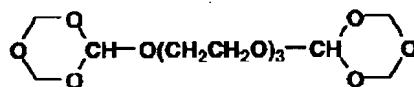


2-7

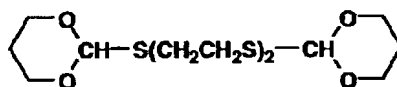


2-8

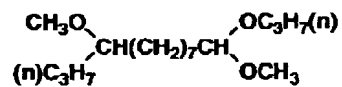


15
2-9

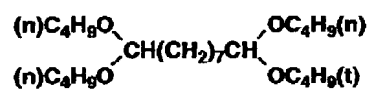
2-10



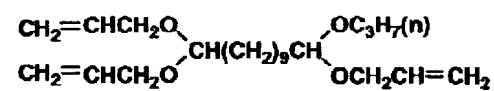
2-11



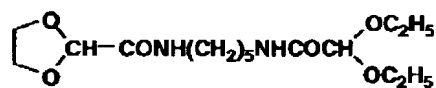
2-12



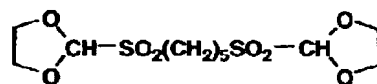
2-13



2-14

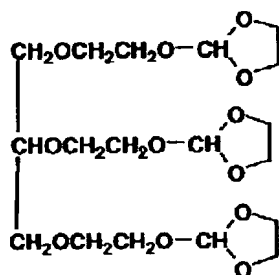


2-15

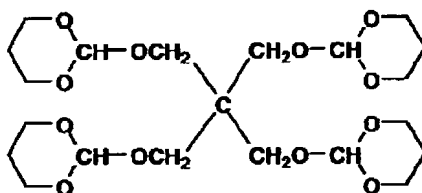


2-16

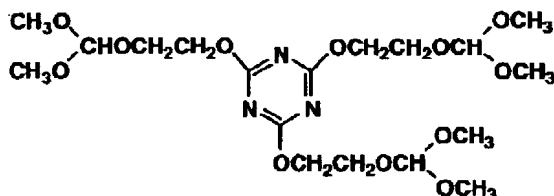


17
2-17

2-18



2-19



【0023】これらのアセタール基を2個以上有する化合物は、1種のみを用いても2種以上を併用しても良い。その添加量は特に制限はないが、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル/ m^2 の範囲が好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル/ m^2 の範囲である。

30

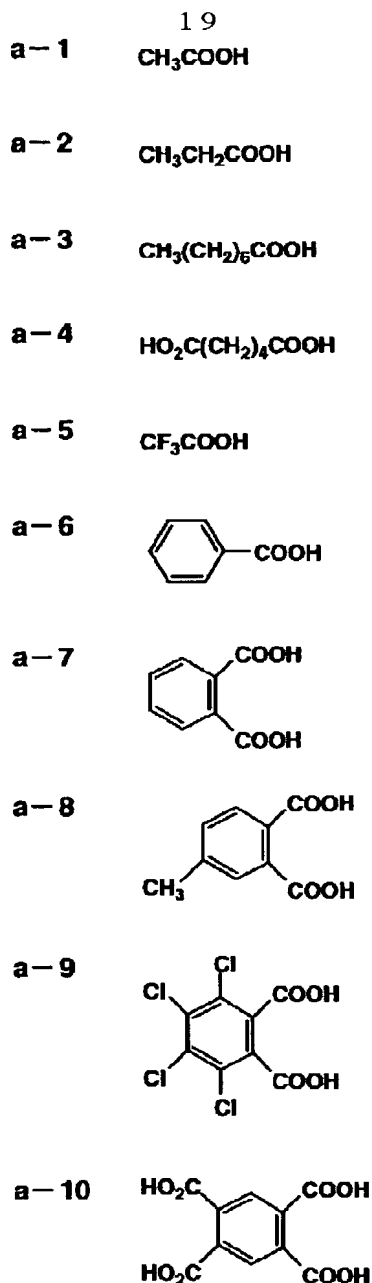
【0024】本発明のアセタール基を2個以上有する化合物は、感光層、表面保護層、中間層、アンチハレーション層、下引き層等の支持体の感光層側の任意の層に添加でき、これらの層の中の1層又は2層以上に添加することができる。また、併せて支持体の感光層と反対側の任意の層に添加することができる。なお、両面に感光層が存在するタイプの感材ではいずれの層であってもよい。

【0025】本発明に用いられるカルボン酸化合物、スルホン酸化合物は、各々カルボキシル基を1個以上、スルホ基を1個以上有するものであればいずれのものであってもよく、カルボキシル基の数、スルホ基の数、分子量、その他に制限はない。

【0026】以下に、本発明のカルボン酸化合物、スルホン酸化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

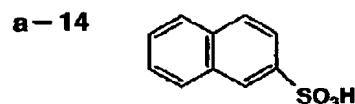
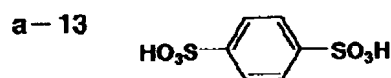
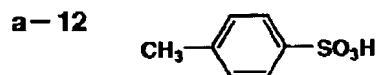
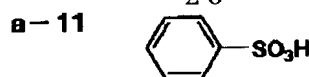
【0027】

【化15】



【0028】

【化16】



10

20

30

40

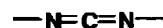
【0029】これらのカルボン酸化合物、スルホン酸化合物は、1種のみを用いても2種以上を併用しても良い。その添加量は特に制限はないが、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル/ m^2 の範囲が好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル/ m^2 の範囲である。

【0030】本発明のカルボン酸化合物、スルホン酸化合物は、感光層、表面保護層、中間層、アンチハレーション層、下引き層等の支持体の感光層側の任意の層に添加でき、これらの層の中の1層又は2層以上に添加することができる。なかでも、本発明のアセタール基を2個以上有する化合物と同じ層に添加することが好ましい。また、併せて支持体の感光層と反対側の任意の層に添加することができる。尚、両面に感光層が存在するタイプの感光材料ではいずれの層であってもよい。

【0031】本発明に用いられるカルボジイミド化合物は下記の構造式で示されるカルボジイミド基を少なくとも1個有する化合物である。

【0032】

【化17】



【0033】本発明のカルボジイミド化合物はこのようなカルボジイミド基を1個以上有するものであればいずれのものであってもよく、カルボジイミド基の数、分子量、その他に制限はない。本発明のカルボジイミド化合物はモノマー、オリゴマー、ポリマー等のいずれであってもよく、分子内に存在するカルボジイミド基の数は通常1~10個程度であり、より好ましくは1~6個である。このなかで本発明のカルボジイミド化合物がポリマーである場合、ホモポリマー、コポリマーのいずれであってもよく、その数平均分子量Mnの特に好ましい範囲は2000~20000程度である。

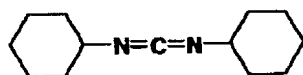
【0034】以下に、本発明のカルボジイミド化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

50 【0035】

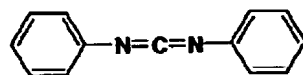
【化18】

21

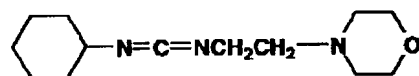
C-1



C-2



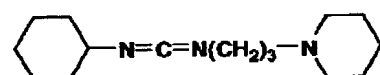
C-3



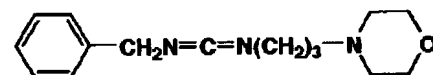
C-4



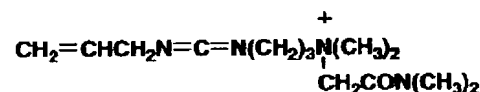
C-5



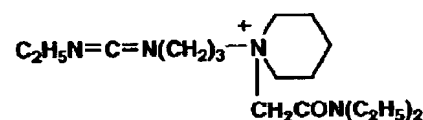
C-6



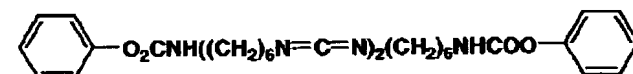
C-7



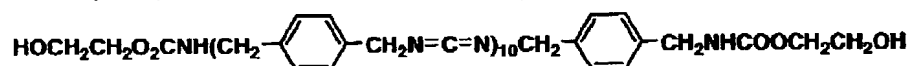
C-8



C-9



C-10



【0036】これらのカルボジイミド化合物は、1種のみを用いても2種以上を併用しても良い。その添加量は特に制限はないが、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル/ m^2 の範囲が好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル/ m^2 の範囲である。

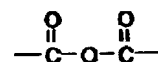
【0037】本発明のカルボジイミド化合物は、感光層、表面保護層、中間層、アンチハレーション層、下引き層等の支持体の感光層側の任意の層に添加でき、これらの層の中の1層又は2層以上に添加することができる。また、併せて支持体の感光層と反対側の任意の層に添加することができる。なお、両面に感光層が存在する*50

40*タイプの感光材料ではいずれの層であってもよい。

【0038】本発明に用いられる酸無水物は下記の構造式で示される酸無水物基を少なくとも1個有する化合物である。

【0039】

【化19】



【0040】本発明の酸無水物はこのような酸無水物基を1個以上有するものであればいずれのものであってもよく、酸無水物基の数、分子量、その他に制限はない

が、前記一般式(3)で表される化合物が好ましい。

【0041】一般式(3)において、式中、Gは単環又は多環系を形成するのに必要な原子群を表す。これらの環系は未置換であっても良く、置換されていても良い。置換基の例には、アルキル基(例えば、メチル、エチル、ヘキシル)、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、オクチルオキシ)、アリール基(例えば、フェニル、ナフチル、トリル)、ヒドロキシ基、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、ブチルチオ)、アリールチオ基(例え

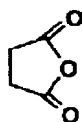
*ロピオニル、ブチリル)、スルホニル基(例えば、メチルスルホニル、フェニルスルホニル)、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ、ベンゾキシ)、ハロゲン(例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基)、カルボキシル基、シアノ基、スルホ基、及びアミノ基が含まれる。

【0042】以下に、本発明の酸無水物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

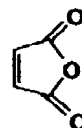
【0043】

【化20】

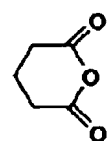
3-1



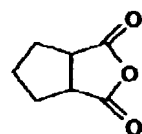
3-2



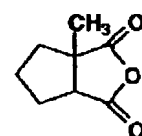
3-3



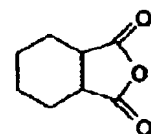
3-4



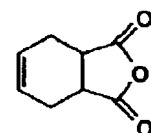
3-5



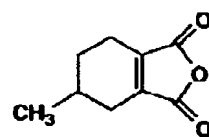
3-6



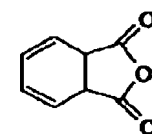
3-7



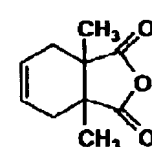
3-8



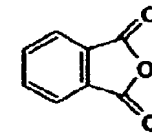
3-9



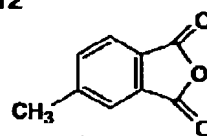
3-10



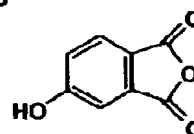
3-11



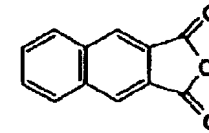
3-12



3-13



3-14

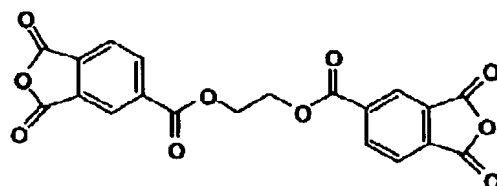


【0044】

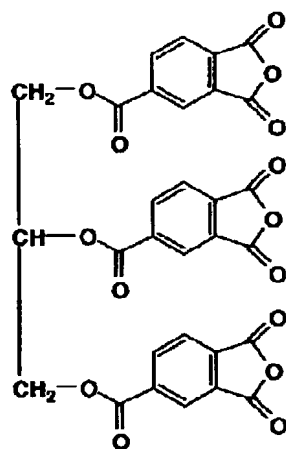
25

3-15

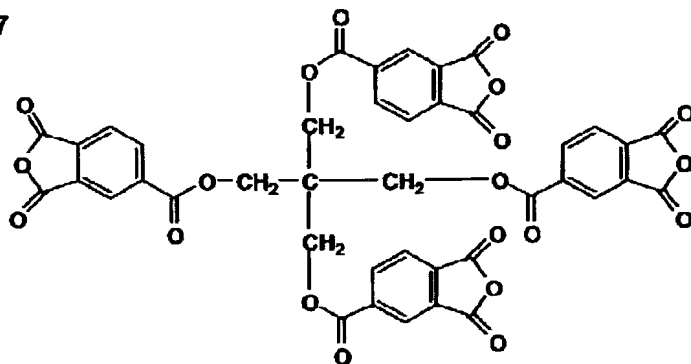
* * 【化21】



3-16



3-17



【0045】これらの酸無水物は、1種のみを用いても2種以上を併用しても良い。その添加量は特に制限はないが、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル/ m^2 の範囲が好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル/ m^2 の範囲である。

【0046】本発明の酸無水物は、感光層、表面保護層、中間層、アンチハレーション層、下引き層等の支持体の感光層側の任意の層に添加でき、これらの層の中の1層又は2層以上に添加することができる。なかでも、本発明のカルボジイミド化合物と同じ層に添加することが好ましい。また、併せて支持体の感光層と反対側の任意の層に添加することができる。なお、両面に感光層が存在するタイプの感材ではいずれの層であってもよい。

【0047】本発明に用いられる2-置換アクリレート※50

※基を2個以上有する化合物はいずれのものであってもよく、2-置換アクリレート基の数、分子量、その他に制限はないが、前記一般式(4)で表される化合物が好ましい。

【0048】一般式(Y-1)において、Xで表される電子吸引基としてはシアノ基、カルボン酸エステル基、アシル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基等が挙げられる。

【0049】以下に、本発明の2-置換アクリレート基を2個以上有する化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0050】

【化22】

27

28

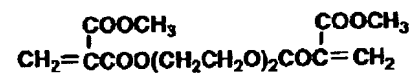
4-1



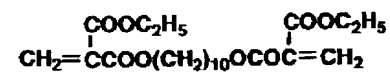
4-2



4-3



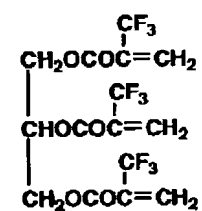
4-4



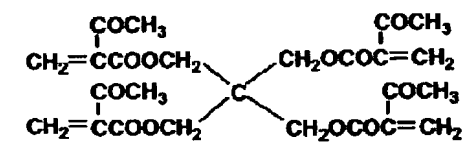
4-5



4-6



4-7



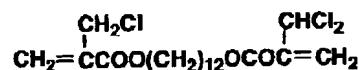
29

30

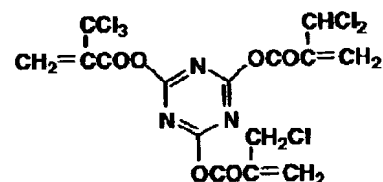
4-8



4-9



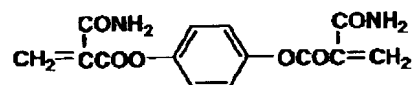
4-10



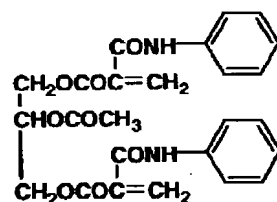
4-11



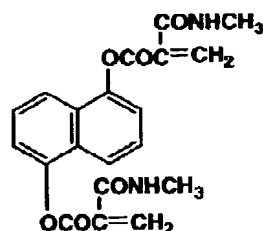
4-12



4-13



4-14



【0052】これらの2-置換アクリレート基を2個以上有する化合物は、1種のみを用いても2種以上を併用しても良い。その添加量は特に制限はないが、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル/ m^2 の範囲が好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル/ m^2 の範囲である。

【0053】本発明の2-置換アクリレート基を2個以上有する化合物は、感光層、表面保護層、中間層、アンチハレーション層、下引き層等の支持体の感光層側の任意の層に添加でき、これらの層の中の1層又は2層以上に添加することができる。また、併せて支持体の感光層*

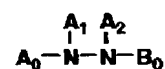
40*と反対側の任意の層に添加することができる。なお、両面に感光層が存在するタイプの感光材料ではいずれの層であってもよい。

【0054】本発明に用いられるヒドラジン誘導体としては、下記一般式〔H〕で表される化合物が好ましい。

【0055】

【化24】

一般式〔H〕



【0056】〔式中、 A_0 はそれぞれ置換基を有してもよい脂肪族基、芳香族基、複素環基又は $-G_0-D_0$ 基を、 B_0 はブロッキング基を表し、 A_1 、 A_2 はともに水素原子、又は一方が水素原子で他方はアシル基、スルホニル基又はオキザリル基を表す。ここで、 G_0 は $-CO$ -基、 $-COCO$ -基、 $-CS$ -基、 $-C(=NG_1D_1)$ -基、 $-SO$ -基、 $-SO_2$ -基又は $-P(O)(G_1D_1)$ -基を表し、 G_1 は単なる結合手、 $-O$ -基、 $-S$ -基又は $-N(D_1)$ -基を表し、 D_1 は脂肪族基、芳香族基、複素環基又は水素原子を表し、分子内に複数の D_1 が存在する場合、それらは同じであっても異なってもよい。 D_0 は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表す。〕

一般式〔H〕において、 A_0 で表される脂肪族基は好ましくは炭素数1~30のものであり、特に炭素数1~20の直鎖、分岐又は環状のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、n-ブチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基が挙げられ、これらは更に適当な置換基（例えばアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホキシ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、アシルアミノ基、ウレイド基等）で置換されていてもよい。

【0057】一般式〔H〕において、 A_0 で表される芳香族基は、単環又は縮合環のアリール基が好ましく、例えばベンゼン環又はナフタレン環が挙げられ、 A_0 で表される複素環基としては、単環又は縮合環で窒素、硫黄、酸素原子から選ばれる少なくとも一つのヘテロ原子を含む複素環が好ましく、例えばピロリジン環、イミダゾール環、テトラヒドロフラン環、モルホリン環、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、チオフェン環、フラン環が挙げられ、 A_0 で表される $-G_0-D_0$ 基において、 G_0 は $-CO$ -基、 $-COCO$ -基、 $-CS$ -基、 $-C(=NG_1D_1)$ -基、 $-SO$ -基、 $-SO_2$ -基又は $-P(O)(G_1D_1)$ -基を表す。 G_1 は単なる結合手、 $-O$ -基、 $-S$ -基又は $-N(D_1)$ -基を表し、 D_1 は脂肪族基、芳香族基、複素環基又は水素原子を表し、分子内に複数の D_1 が存在する場合、それらは同じであっても異なってもよい。 D_0 は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表し、好ましい D_0 としては水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基等が挙げられる。

【0058】 A_0 として特に好ましいものはアリール基及び複素環基であり、 A_0 の芳香族基及び複素環基は置換基を有していてもよく、特に好ましい基としては、 pK_a 7~11の酸性基を有する置換基で具体的にはスルホンアミド基、ヒドロキシル基、メルカプト基等が挙げられる。

【0059】又、一般式〔H〕において、 A_0 は耐拡散基又はハロゲン化銀吸着基を少なくとも一つ含むことが好ましい。耐拡散基としてはカプラー等の不動性写真用添加剤にて常用されるバラスト基が好ましく、バラスト基としては写真的に不活性であるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基等が挙げられ、置換基部分の炭素数の合計は8以上であることが好ましい。

【0060】一般式〔H〕において、ハロゲン化銀吸着促進基としてはチオ尿素、チオウレタン基、メルカプト基、チオエーテル基、チオン基、複素環基、チオアミド複素環基、メルカプト複素環基、或いは特開昭64-90439号に記載の吸着基等が挙げられる。

【0061】一般式〔H〕において、 B_0 はブロッキング基を表し、好ましくは $-G_0-D_0$ 基であり、 G_0 は $-CO$ -基、 $-COCO$ -基、 $-CS$ -基、 $-C(=NG_1D_1)$ -基、 $-SO$ -基、 $-SO_2$ -基又は $-P(O)(G_1D_1)$ -基を表す、好ましい G_0 としては $-CO$ -基、 $-COCO$ -基で特に好ましくは $-COCO$ -基が挙げられ、 G_1 は単なる結合手、 $-O$ -基、 $-S$ -基又は $-N(D_1)$ -基を表し、 D_1 は脂肪族基、芳香族基、複素環基又は水素原子を表し、分子内に複数の D_1 が存在する場合、それらは同じであっても異なってもよい。 D_0 は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表し、好ましい D_0 としては水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基等が挙げられ、更に好ましくはフッ素で置換されたアルキル基及びアミノ基である。 A_1 、 A_2 はともに水素原子、又は一方が水素原子で他方はアシル基（アセチル基、トリフルオロアセチル基、ベンゾイル基等）、スルホニル基（メタンスルホニル基、トルエンスルホニル基等）、又はオキザリル基（エトキザリル基等）を表す。

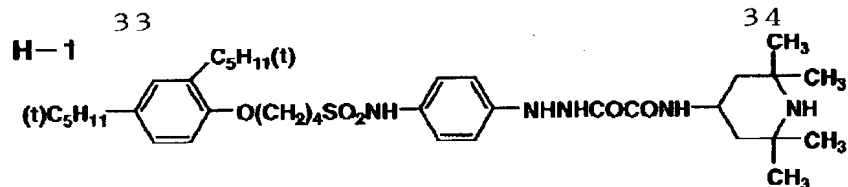
【0062】次に一般式〔H〕で表される化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0063】

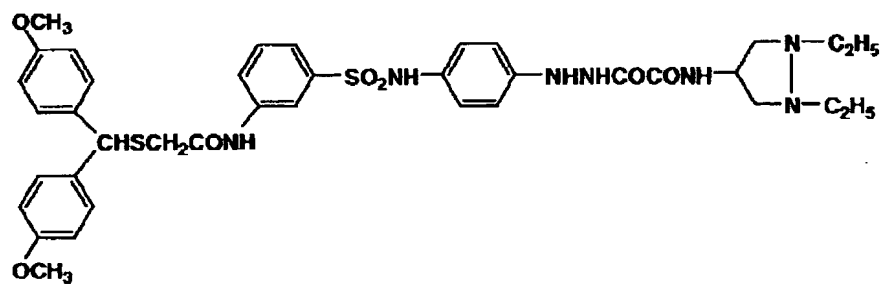
【化25】

(18)

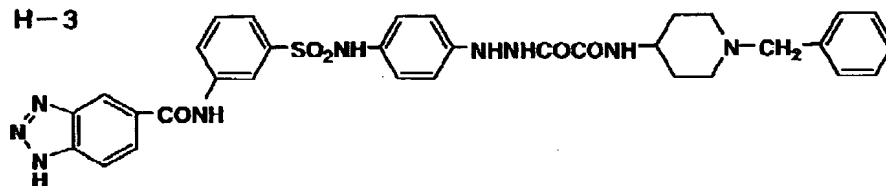
特開2000-199936



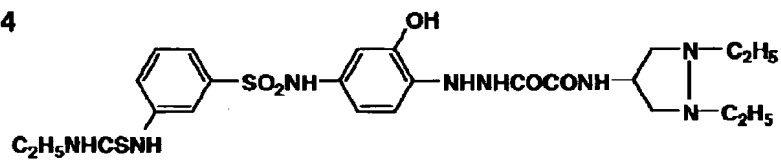
H-2



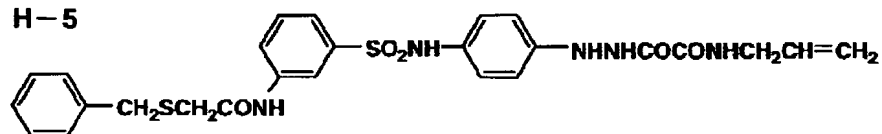
H-3



H-4

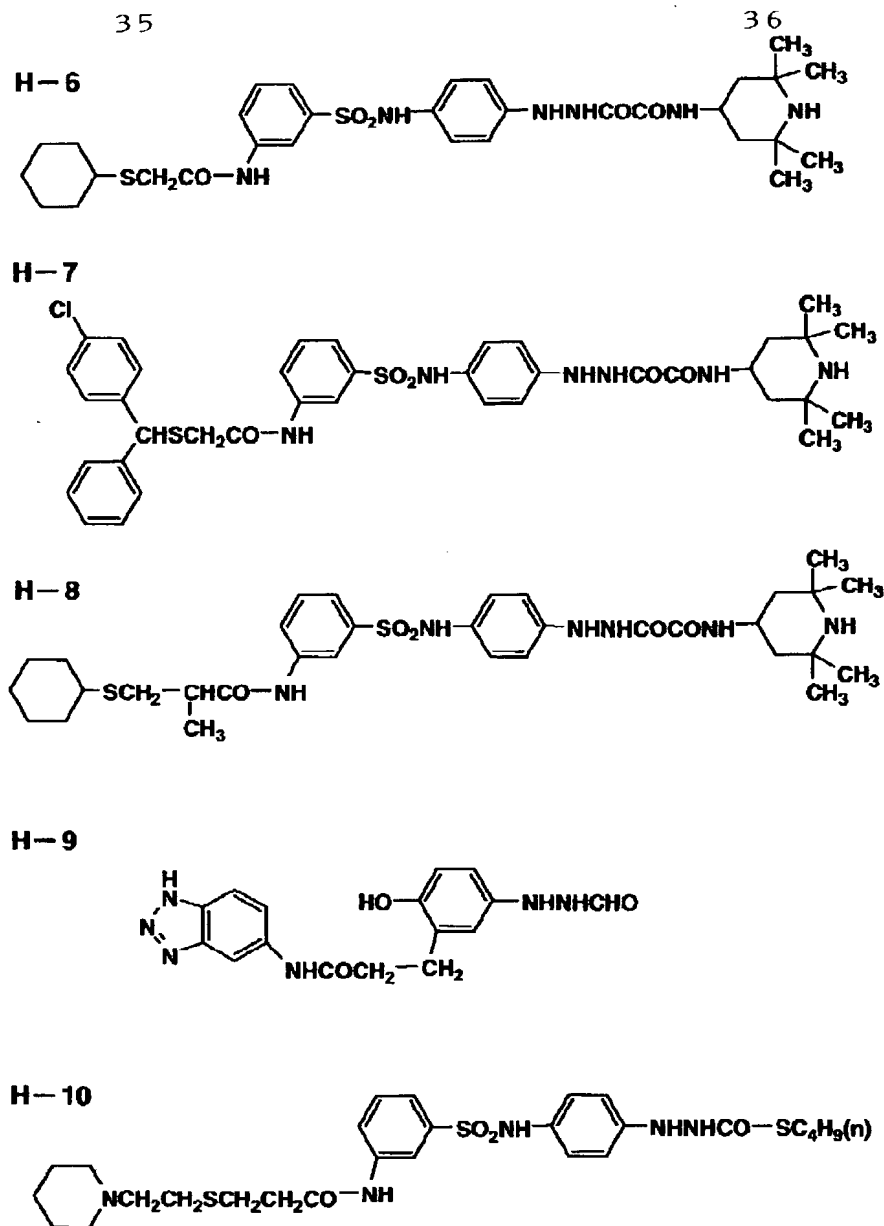


H-5



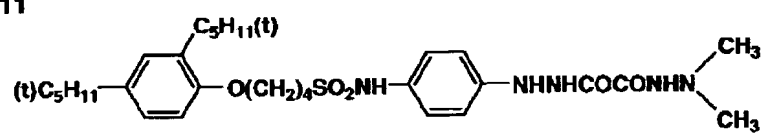
【0064】

* * 【化26】

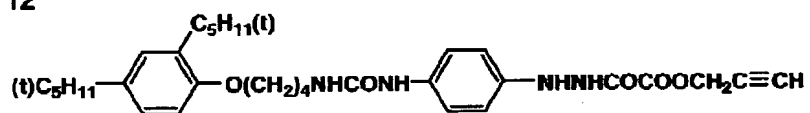


37

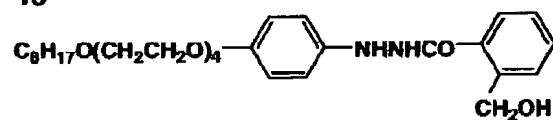
38



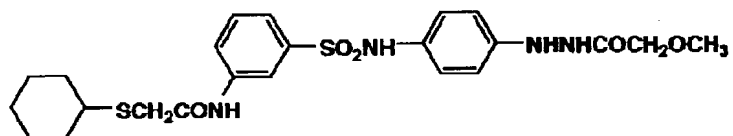
H-12



H-13

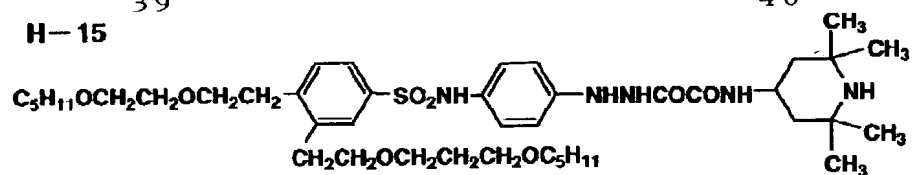


H-14

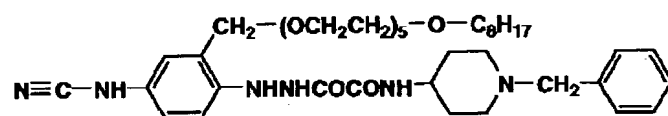


【0066】

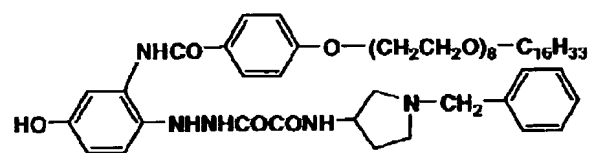
* * 【化28】

39
H-15

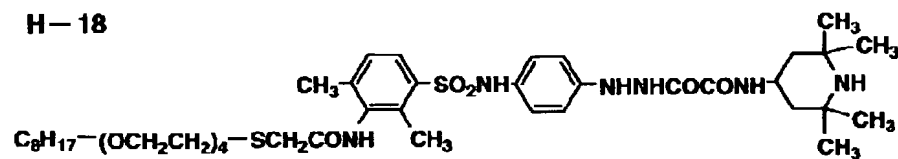
H-16



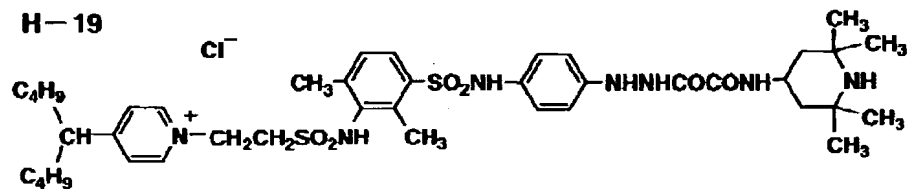
H-17



H-18



H-19



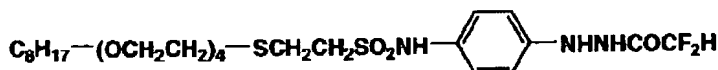
【0067】

* * 【化29】

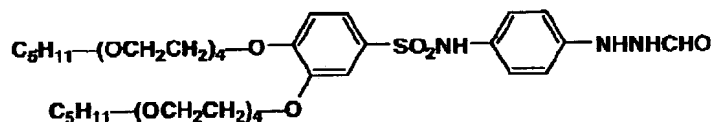
41

42

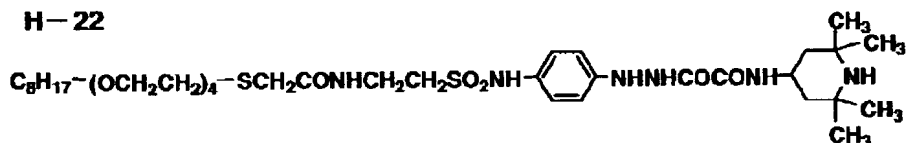
H-20



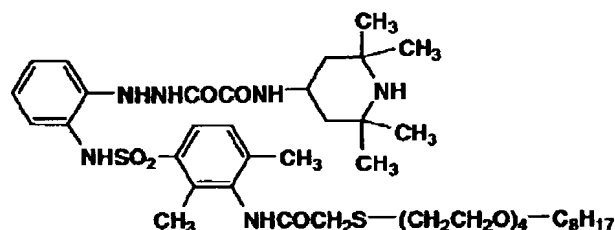
H-21



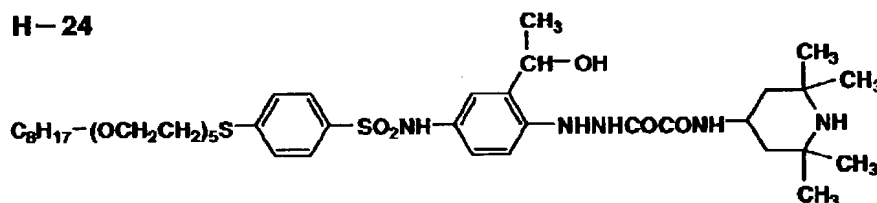
H-22



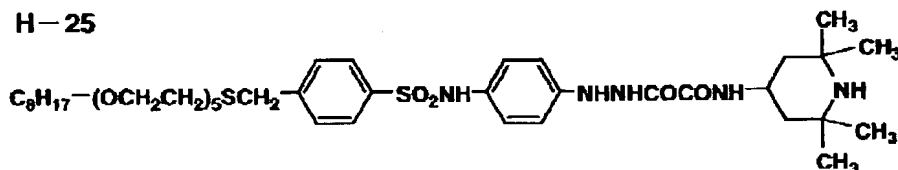
H-23



H-24



H-25



【0068】その他に好ましく用いることのできるヒドラジン誘導体は、米国特許第5,545,505号報カラム11〜カラム20に記載の化合物H-1〜H-29、同5,464,738号報カラム9〜カラム11に記載の化合物1〜12である。

【0069】これらのヒドラジン誘導体は公知の方法で合成することができる。

【0070】ヒドラジン誘導体の添加層は、ハロゲン化銀乳剤を含む感光層及び／又は感光層に隣接した層である。また添加量はハロゲン化銀粒子の粒径、ハロゲン組成、化学増感の程度、抑制剤の種類等により最適量は*50

40*様ではないが、ハロゲン化銀1モル当たり 10^{-6} モル〜 10^{-1} モル程度、特に 10^{-5} モル〜 10^{-2} モルの範囲が好ましい。

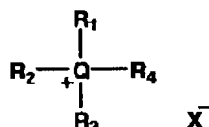
【0071】また本発明の熱現像感光材料には、米国特許第5,545,505号に記載のヒドロキシルアミン化合物、アルカノールアミン化合物やフタル酸アンモニウム化合物、同5,545,507号に記載のヒドロキサム酸化合物、同5,558,983号に記載のN-アシルヒドラジン化合物、同5,545,515号に記載のアクリロニトリロ化合物、同5,937,449号に記載のベンズヒドロールやジフェニルフォスフィンや

ジアルキルピペリジンやアルキル-β-ケトエステルなどの水素原子ドナー化合物、などの硬調化促進剤を添加することが好ましい。その中でも下記一般式(P)で表される4級オニウム化合物及び一般式(Na)で表されるアミノ化合物が好ましく用いられる。

【0072】

【化30】

一般式(P)



【0073】〔式中、Qは窒素原子又は磷原子を表し、R₁、R₂、R₃及びR₄は各々、水素原子又は置換基を表し、X⁻はアニオンを表す。尚、R₁～R₄は互いに連結して環を形成してもよい。〕

一般式(P)において、R₁～R₄で表される置換基としては、アルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(アリル基、ブテニル基等)、アルキニル基(プロパルギル基、ブチニル基等)、アリール基(フェニル基、ナフチル基等)、複素環基(ピペリジニル基、ピペラジニル基、モルホリニル基、ピリジニル基、フリル基、*

*チエニル基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロチエニル基、スルホラニル基等)、アミノ基等が挙げられる。

【0074】R₁～R₄が互いに連結して形成しうる環としては、ピペリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、キヌクリジン環、ピリジン環、ピロール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環等が挙げられる。

【0075】R₁～R₄で表される基はヒドロキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基、スルホ基、アルキル基、アリール基等の置換基を有してもよい。

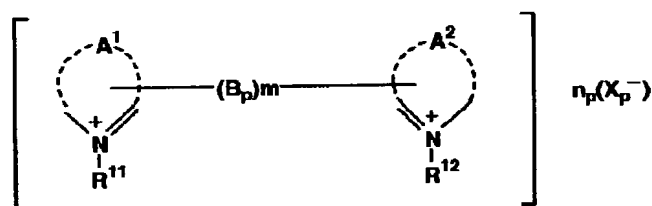
【0076】R₁、R₂、R₃及びR₄としては、水素原子及びアルキル基が好ましい。

【0077】X⁻が表すアニオンとしては、ハロゲンイオン、硫酸イオン、硝酸イオン、酢酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン等の無機及び有機のアニオンが挙げられる。

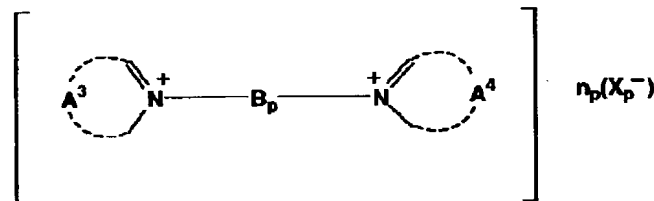
【0078】更に好ましくは下記一般式(Pa)、(Pb)又は(Pc)で表される化合物、及び下記一般式(T)で表される化合物である。

【0079】

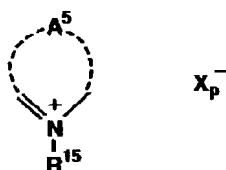
【化31】



一般式(Pb)



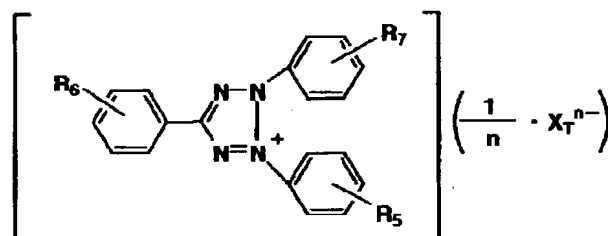
一般式(Pc)



【0080】式中、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 及び A^5 は、含窒素複素環を完成させるための非金属原子群を表し、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよく、ベンゼン環が縮合しても構わない。 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 及び A^5 で構成される複素環は置換基を有してもよく、それぞれ同一でも異なってもよい。置換基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ハロゲン原子、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイド基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、シアノ基、ニトロ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表す。 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 及び A^5 の好ましい例としては、5～6員環（ピリジン、イミダゾール、チオゾール、オキサゾール、ピラジン、ピリミジン等の各環）を挙げることができ、更に好ましい例としてピリジン環が挙げられる。

【0081】 B_p は2価の連結基を表し、 m は0又は1を表す。2価の連結基としては、アルキレン基、アリー

一般式〔T〕



【0086】上記一般式〔T〕で表されるトリフェニルテトラゾリウム化合物のフェニル基の置換基 R_5 、 R_6 、 R_7 は水素原子もしくは電子吸引性度を示すハメットのシグマ値(σ_P)が負のものが好ましい。

【0087】フェニル基におけるハメットのシグマ値は多くの文献、例えばジャーナル・オブ・メディカルケミストリー(Journal of Medical Chemistry)20巻、304頁、1977年記載のC. ハンシュ(C. Hansch)等の報文等に見ることが出来、特に好ましい負のシグマ値を有する基としては、例えばメチル基($\sigma_P = -0.17$ 以下何れも σ_P 値)、エチル基(-0.15)、シクロプロピル基(-0.21)、 n -プロピル基(-0.13)、 i s o -プロピル基(-0.15)、シクロブチル基(-0.15)、 n -ブチル基(-0.16)、 i s o -ブチル基(-0.20)、 n -ペンチル基(-0.15)、シクロヘキシル基(-0.22)、アミノ基(-0.66)、アセチルアミノ基(-0.15)、ヒドロ

* $-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-N(R^6)-$ (R^6 はアルキル基、アリール基、水素原子を表す)を単独又は組み合わせて構成されるものを表す。 B_p として好ましくは、アルキレン基、アルケニレン基を挙げることができる。

【0082】 R^1 、 R^2 及び R^5 は各々、炭素数1～20のアルキル基を表す。又、 R^1 及び R^2 は同一でも異なってもよい。アルキル基とは、置換或いは無置換のアルキル基を表し、置換基としては、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 及び A^5 の置換基として挙げた置換基と同様である。

【0083】 R^1 、 R^2 及び R^5 の好ましい例は、それぞれ炭素数4～10のアルキル基である。更に好ましい例としては、置換或いは無置換のアリール置換アルキル基が挙げられる。

【0084】 X_p^- は分子全体の電荷を均衡させるに必要な対イオンを表し、例えば塩素イオン、臭素イオン、ヨ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、 p -トルエンスルホナート、オキザラート等を表す。 n_p は分子全体の電荷を均衡させるに必要な対イオンの数を表し、分子内塩の場合には n_p は0である。

【0085】

【化32】

※キシル基(-0.37)、メトキシ基(-0.27)、エトキシ基(-0.24)、プロポキシ基(-0.25)、ブトキシ基(-0.32)、ペントキシ基(-0.34)等が挙げられ、これらは何れも一般式〔T〕の化合物の置換基として有用である。

【0088】 n は1或いは2を表し、 X_r^{n-} で表されるアニオンとしては、例えば塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等のハロゲンイオン、硝酸、硫酸、過塩素酸等の無機酸の酸根、スルホン酸、カルボン酸等の有機酸の酸根、アニオン系の活性剤、具体的には p -トルエンスルホン酸アニオン等の低級アルキルベンゼンスルホン酸アニオン、 p -ドデシルベンゼンスルホン酸アニオン等の高級アルキルベンゼンスルホン酸アニオン、ラウリルスルフェートアニオン等の高級アルキル硫酸エステルアニオン、テトラフェニルボロン等の硼酸系アニオン、ジ-2-エチルヘキシルスルホサキシネートアニオン等のジアルキルスルホサキシネートアニオン、セチルポリエテノキシサルフェートアニオン等の高級脂

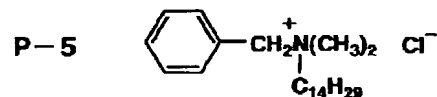
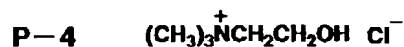
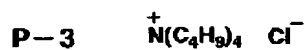
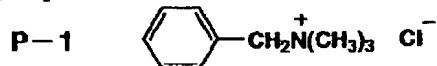
47

脂肪酸アニオン、ポリアクリル酸アニオン等のポリマーに
酸根のついたもの等を挙げることができる。

【0089】以下、4級オニウム化合物の具体例を下記
に挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0090】

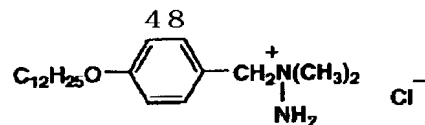
【化33】



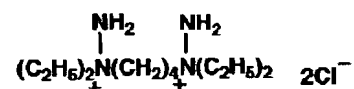
【0091】

【化34】

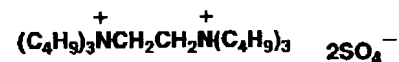
P-6



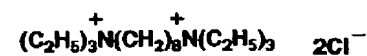
P-7



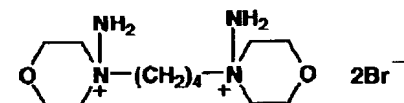
10 P-8



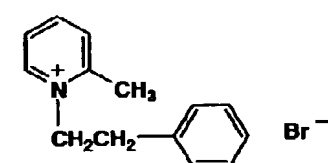
P-9



P-10

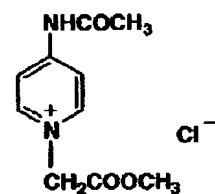


P-11

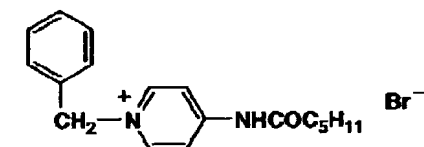


P-12

30



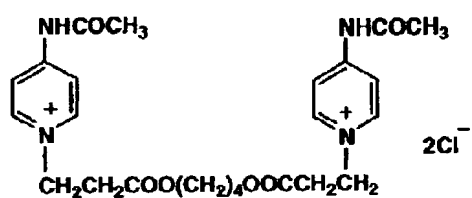
P-13



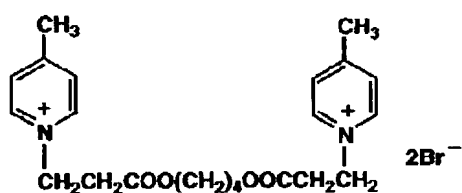
40 【0092】

【化35】

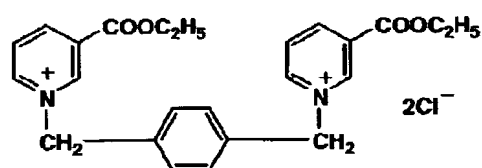
49
P-14



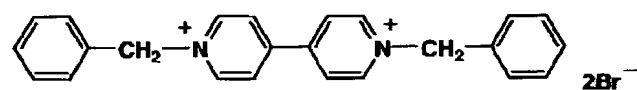
P-15



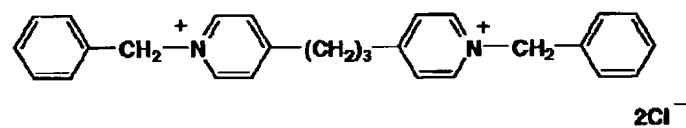
P-16



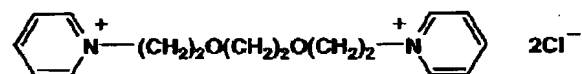
P-17



P-18

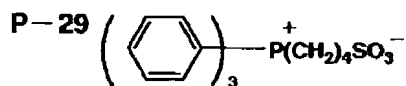
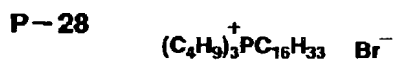
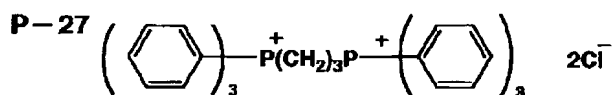
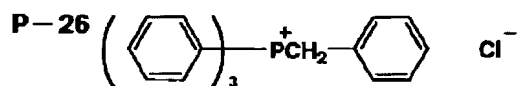
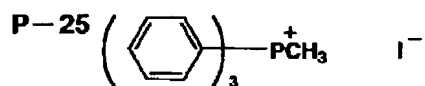
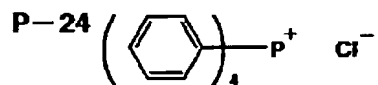
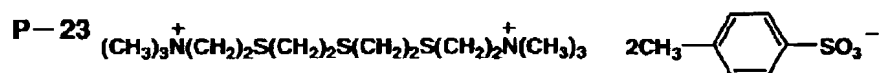
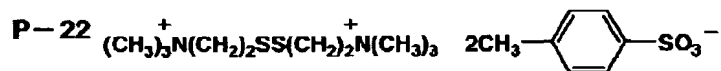
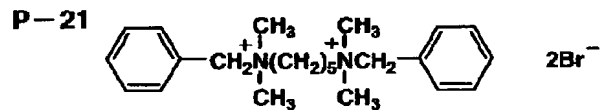
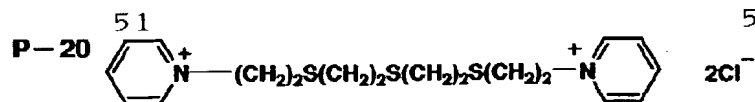


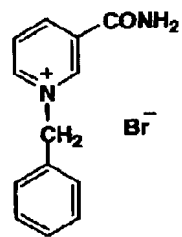
P-19



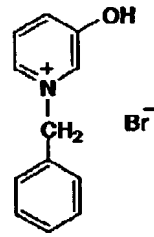
【0093】

* * 【化36】

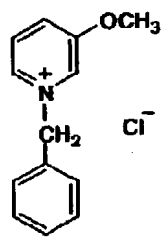


53
P-30

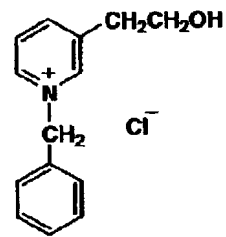
P-31



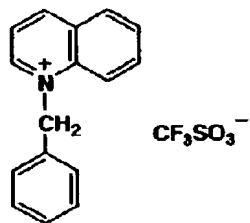
P-32



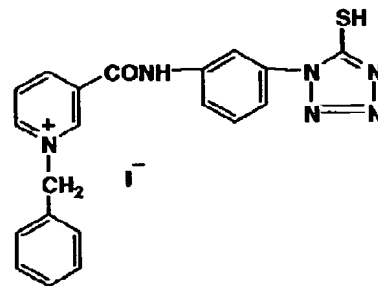
P-33



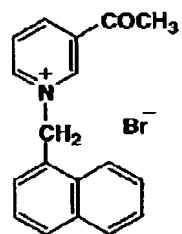
P-34



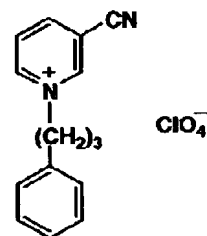
P-35



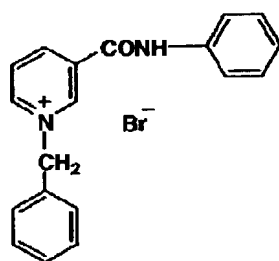
P-36



P-37

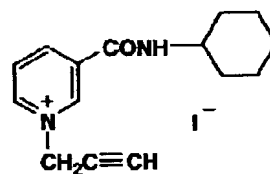


55
P-38

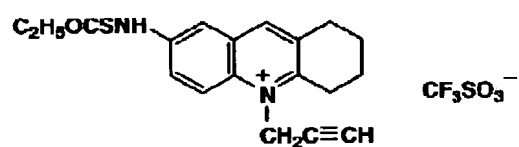


P-39

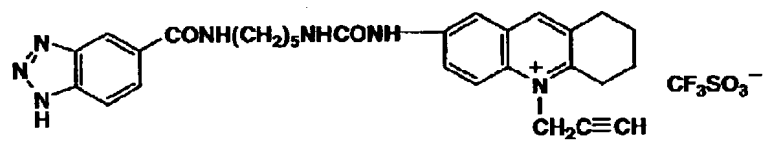
56



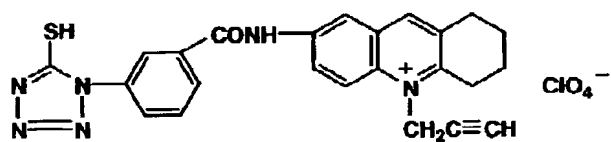
P-40



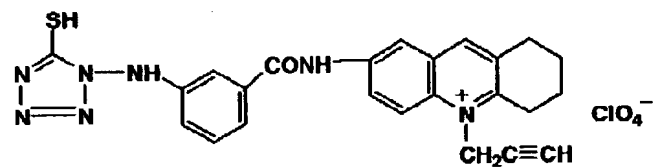
P-41



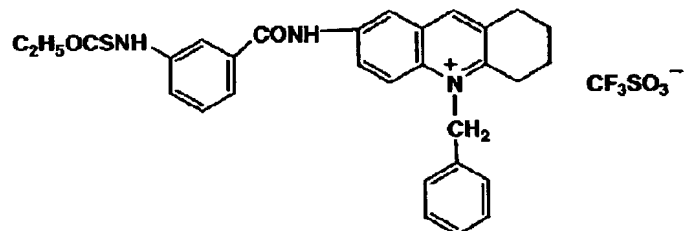
P-42



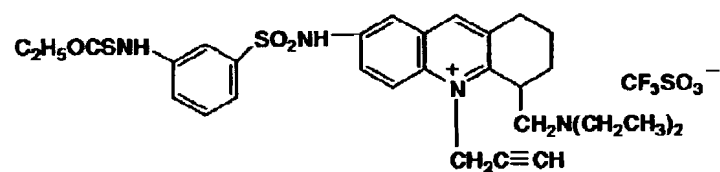
57
P-43



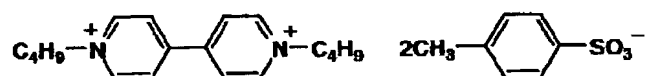
P-44



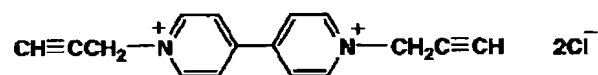
P-45



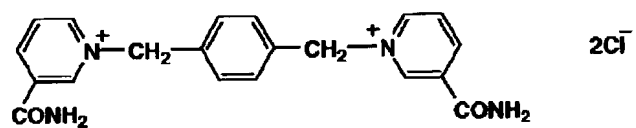
P-46



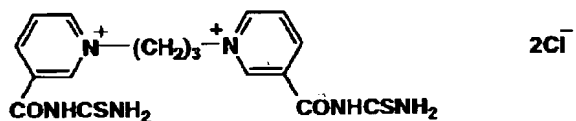
P-47



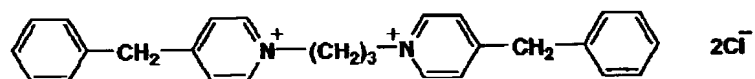
⁵⁹
P-48



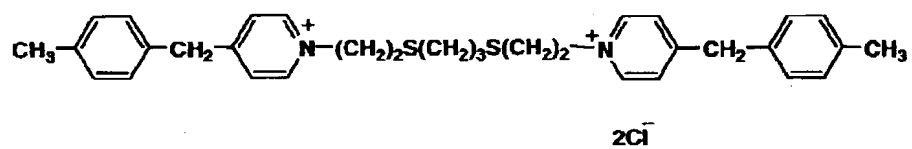
P-49



P-50



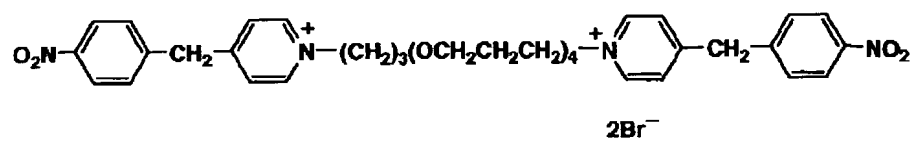
P-51



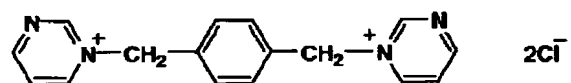
【0098】

* * 【化41】

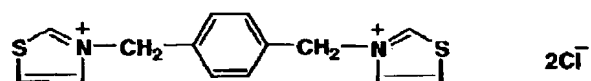
⁶¹
P-52



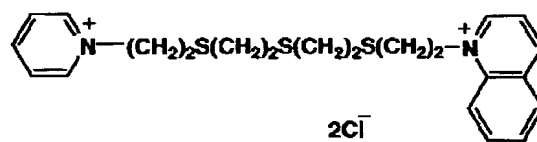
P-53



P-54



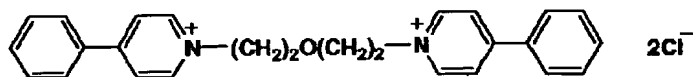
P-55



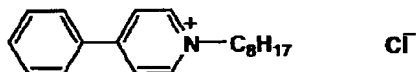
【0099】

* * 【化42】

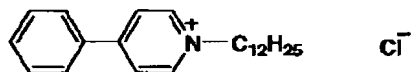
63
P-56



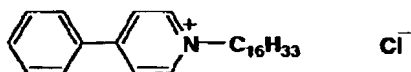
P-57



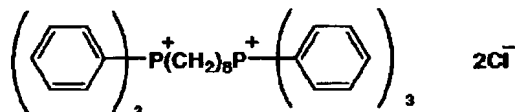
P-58



P-59



P-60

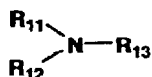


【0100】上記4級オニウム化合物は公知の方法に従って容易に合成でき、例えば上記テトラゾリウム化合物は Chemical Reviews 55 p. 335~483に記載の方法を参考にできる。

【0101】

【化43】

一般式 [Na]



【0102】一般式 [Na] において、R₁₁、R₁₂及びR₁₃は各々水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、アリール基、置換アリール基、又は飽和若しくは不飽和のヘテロ環を表す。R₁₁、R₁₂及びR₁₃で環を形成してもよい。特に好ましくは脂肪族の3級アミン化合物である。これらの化合物は分子中に耐拡散性基又はハロゲン化銀吸着基を有するものが好ましい。耐拡散性を有するためには分子量100以上の化合物が好ましく、さらに好ましくは分子量300以上であり、前記一般式 [H] にお

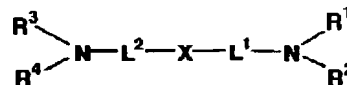
けるAにおける耐拡散基と同義のものが挙げられる。また、好ましい吸着基としては複素環、メルカプト基、チオエーテル基、チオン基、チオウレア基等が挙げられる。

【0103】一般式 [Na] で表される造核促進剤より更に好ましい造核促進剤として下記一般式 [Na2] で表される化合物が挙げられる。

【0104】

【化44】

一般式 [Na2]

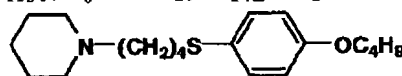


【0105】一般式 [Na2] において、R¹、R²、R³及びR⁴は、各々水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アリール基、置換アリール基又は飽和若しくは不飽和のヘテロ環を表す。これらは互いに連結して環を形成することができる。又、R¹とR²、R³

とR⁴が同時に水素原子であることはない。XはS、Se又はTe原子を表す。L¹及びL²は各々2価の連結基を表す。具体的には以下に示す基又はその組み合わせ及びそれらに適当な置換基(例えばアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、アシルアミノ基、スルホンアミド基等)を有する基が挙げられる。

【0106】-CH₂-, -CH=CH-, -C₂H₄-, ピリジンジイル、-N(Z₁)-(Z₁は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す)、-O-, -S-, -(CO)-, -(SO₂)-, -CH₂N-。

Na-1



*【0107】又、L¹又はL²で表される連結基は、該連結基中に少なくとも1つ以上の以下の構造を含むことが好ましい。

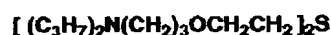
【0108】-[CH₂CH₂O]-, -[C(CH₃)HCH₂O]-, -[OC(CH₃)HCH₂O]-, -[OCH₂C(OH)HCH₂]-。

【0109】以下に一般式〔Na〕又は〔Na2〕で表される造核促進剤の具体例を挙げる。

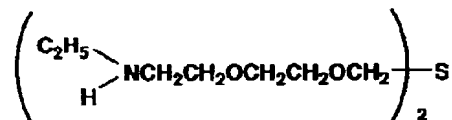
【0110】

*10 【化45】

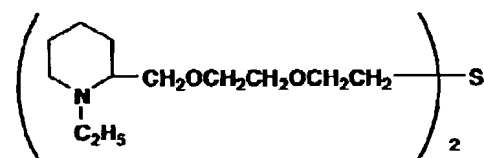
Na-2



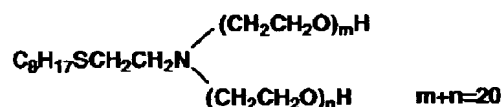
Na-3



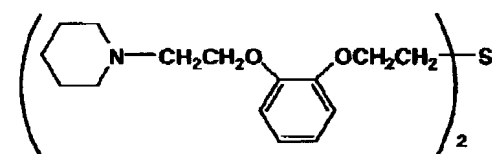
Na-4



Na-5



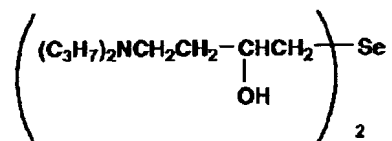
Na-6



【0111】

※ ※【化46】

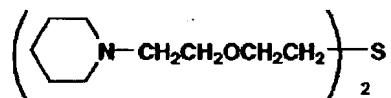
⁶⁷
Na-7



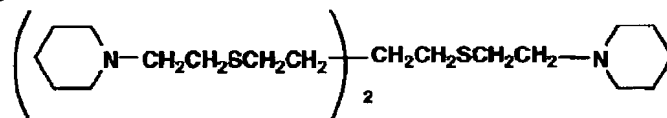
Na-8



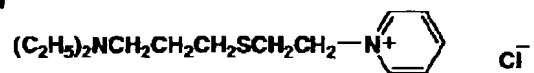
Na-9



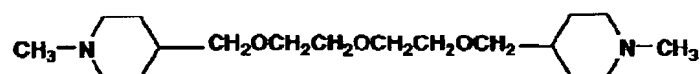
Na-10



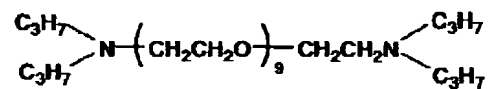
Na-11



Na-12

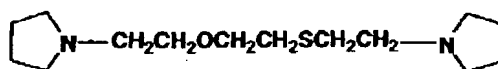


Na-13

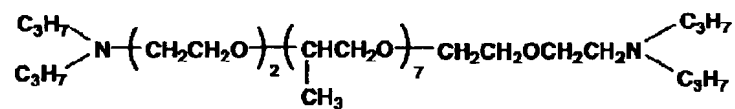


69
Na-14

70



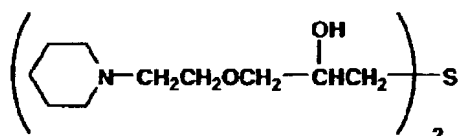
Na-15



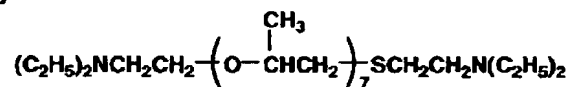
Na-16



Na-17



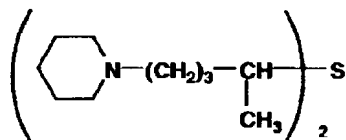
Na-18



Na-19

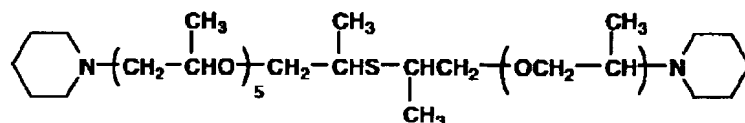


Na-20

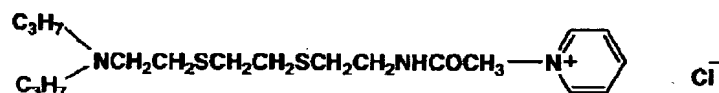


71
Na-21

72



Na-22



【0114】これら4級オニウム化合物及びアミノ化合物の添加量は、ハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-8} \sim 1$ モル程度、好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルである。これらはハロゲン化銀粒子形成時から塗布までの任意の時期に感光材料中に添加できる。

【0115】4級オニウム化合物及びアミノ化合物は、単独で用いても2種以上を適宜併用して用いてもよい。また感光材料の構成層中のいかなる層に添加してもよいが、好ましくは感光層を有する側の構成層の少なくとも1層、更には感光層及び／又はその隣接層に添加する。

【0116】本発明におけるハロゲン化銀粒子は光センサーとして機能するものである。本発明においては、画像形成後の白濁を低く抑えるため、及び良好な画質を得るために平均粒子サイズが小さい方が好ましく、平均粒子サイズが $0.1 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01 \mu\text{m} \sim 0.1 \mu\text{m}$ 、特に $0.02 \mu\text{m} \sim 0.08 \mu\text{m}$ が好ましい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体或いは八面体のいわゆる正常品である場合には、ハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。又、正常品でない場合、例えば球状、棒状、或いは平板状の粒子の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。またハロゲン化銀は単分散であることが好ましい。ここでいう単分散とは、下記式で求められる単分散度が40%以下をいう。更に好ましくは30%以下であり、特に好ましくは0.1%以上20%以下となる粒子である。

【0117】単分散度 $= (\text{粒径の標準偏差}) / (\text{粒径の平均値}) \times 100$ 。

【0118】ハロゲン化銀粒子の形状については、特に制限はないが、ミラー指数〔100〕面の占める割合が高いことが好ましく、この割合が50%以上、更には70%以上、特に80%以上であることが好ましい。

【0119】またもう一つの好ましいハロゲン化銀の形状は、平板粒子である。ここでいう平板粒子とは、投影面積の平方根を粒径 $r \mu\text{m}$ として垂直方向の厚み $h \mu\text{m}$ とした場合のアスペクト比 $= r/h$ が3以上のものをいう。その中でも好ましくはアスペクト比が3以上50以

*下である。また粒径は $0.1 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに $0.01 \mu\text{m} \sim 0.08 \mu\text{m}$ が好ましい。これらは米国特許第5,264,337号、第5,314,798号、第5,320,958号等に記載されており、容易に目的の平板状粒子を得ることができる。本発明においてこれらの平板状粒子を用いた場合、さらに画像の鮮鋭性も向上する。

【0120】ハロゲン組成としては特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれであってもよい。本発明に用いられる写真乳剤は、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれの方法を用いても調製することができる。又可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形成としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せ等のいずれを用いてもよい。このハロゲン化銀はいかなる方法で画像形成層に添加されてもよく、このときハロゲン化銀は還元可能な銀源に近接するように配置する。又、ハロゲン化銀は有機酸銀とハロゲンイオンとの反応による有機酸銀中の銀の一部又は全部をハロゲン化銀に変換することによって調製してもよいし、ハロゲン化銀を予め調製しておき、これを有機銀塩を調製するための溶液に添加してもよく、又はこれらの方法の組み合わせも可能であるが、後者が好ましい。一般にハロゲン化銀は有機銀塩に対して0.75~30重量%の量で含有することが好ましい。

【0121】本発明に用いられるハロゲン化銀には、照度不軌改良や改良調整のために、元素周期律表の6族から10族に属する金属のイオン又は錯体イオンを含有することが好ましい。上記の金属としては、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Auが好ましい。

【0122】これらの金属のイオン又は錯体イオンの含有量としては、一般的にはハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルが適当であり、好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルである。

【0123】感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水洗により脱塩することができる。

【0124】本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は化学増感されていることが好ましい。好ましい化学増感法としては当業界でよく知られているように硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法、金化合物や白金、パラジウム、イリジウム化合物等の貴金属増感法や還元増感法を用いることができる。

【0125】本発明において有機銀塩は還元可能な銀源であり、還元可能な銀イオン源を含有する有機酸及びヘテロ有機酸の銀塩、特に長鎖(10~30、好ましくは15~25の炭素原子数)の脂肪族カルボン酸及び含窒素複素環が好ましい。配位子が、4.0~10.0の銀イオンに対する総安定定数を有する有機又は無機の銀塩錯体も有用である。好適な銀塩の例は、Research Disclosure第17029及び29963に記載されており、次のものがある：有機酸の塩(例えば、没食子酸、シュウ酸、ベヘン酸、アラキジン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の塩)；銀のカルボキシアルキルチオ尿素塩(例えば、1-(3-カルボキシプロピル)チオ尿素、1-(3-カルボキシプロピル)-3,3-ジメチルチオ尿素等)；アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸とのポリマー反応生成物の銀錯体(例えば、アルデヒド類(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド等)、ヒドロキシ置換酸類(例えば、サリチル酸、安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、5,5-チオジサリチル酸)、チオエン類の銀塩又は錯体(例えば、3-(2-カルボキシエチル)-4-ヒドロキシメチル-4-(チアゾリン-2-チオエン、及び3-カルボキシメチル-4-チアゾリン-2-チオエン)、イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1,2,4-チアゾール及び1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-トリアゾール及びベンゾトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体または塩；サッカリン、5-クロロサリチルアルドキシム等の銀塩；及びメルカプタド類の銀塩。好ましい銀源はベヘン酸銀、アラキジン酸および/またはステアリン酸である。

【0126】有機銀塩化合物は、水溶性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られるが、正混合法、逆混合法、同時混合法、特開平9-127643号に記載されている様なコントロールダブルジェット法等が好ましく用いられる。例えば、有機酸にアルカリ金属塩(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど)を加えて有機酸アルカリ金属塩ソープ(例えば、ベヘン酸ナトリウム、アラキジン酸ナトリウムなど)を作製した後に、コントロールダブルジェットにより、前記ソープと硝酸銀などを添加して有機銀塩の結晶を作製する。その際にハロゲン化銀粒子を混在させてもよい。

【0127】本発明においては有機銀塩は平均粒径が2μm以下でありかつ単分散であることが好ましい。有機銀塩の平均粒径とは、有機銀塩の粒子が例えば球状、棒

状、或いは平板状の粒子の場合には、有機銀塩粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。平均粒径は好ましくは0.05μm~1.5μm、特に0.05μm~1.0μmが好ましい。また単分散とは、ハロゲン化銀の場合と同義であり、好ましくは単分散度が1~30である。また、本発明においては、有機銀塩は平板状粒子が全有機銀の60%以上有することが好ましい。本発明において平板状粒子とは平均粒径と厚さの比、いわゆる下記式で表されるアスペクト比(ARと略す)が3以上のものをいう。

【0128】 $AR = \text{平均粒径}(\mu m) / \text{厚さ}(\mu m)$
有機銀をこれらの形状にするには、前記有機銀結晶をバインダーや界面活性剤などをボールミルなどで分散粉碎すればよい。この範囲にすることで濃度の高く、かつ画像保存性に優れた感光材料が得られる。

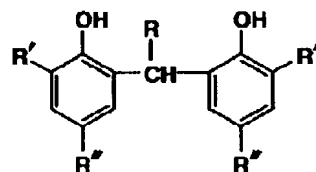
【0129】本発明においては感光材料の失透を防ぐためには、ハロゲン化銀及び有機銀塩の総量は、銀量に換算して1m²当たり0.5g以上2.2g以下であることが好ましい。この範囲にすることで硬調な画像が得られる。また銀総量に対するハロゲン化銀の量は、重量比で50%以下、好ましくは25%以下、更に好ましくは0.1%~15%の間である。

【0130】本発明の熱現像感光材料には還元剤を内蔵させる。好適な還元剤の例は、米国特許第3,770,448号、同第3,773,512号、同第3,593,863号、及びResearch Disclosure第17029及び29963に記載されている。中でも特に好ましい還元剤はヒンダードフェノール類である。ヒンダードフェノール類としては下記一般式(A)で表される化合物が挙げられる。

【0131】

【化49】

一般式(A)



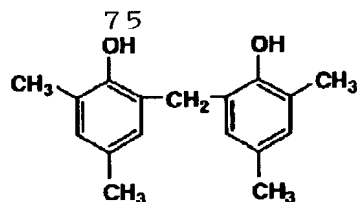
【0132】式中、Rは水素原子、又は炭素原子数1~10のアルキル基(例えば、-C₄H₉、2,4,4-トリメチルペンチル)を表し、R'及びR''は炭素原子数1~5のアルキル基(例えば、メチル、エチル、n-ブチル)を表す。

【0133】一般式(A)で表される化合物の具体例を以下に示す。ただし、本発明は、以下の化合物に限定されるものではない。

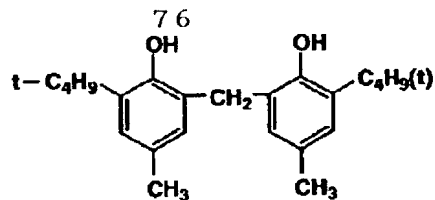
【0134】

【化50】

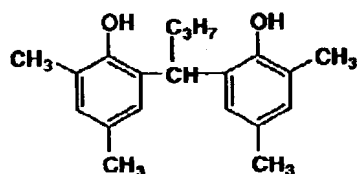
A-1



A-5

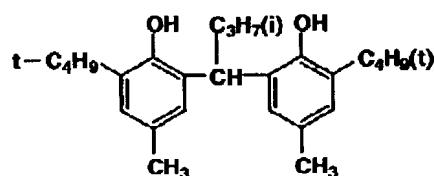


A-2



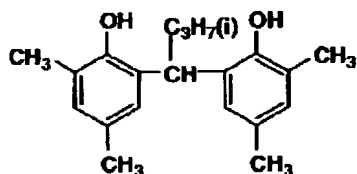
10

A-6



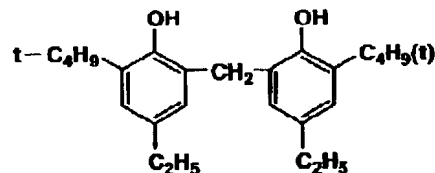
20

A-3



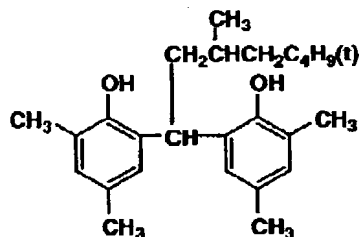
30

A-7



40

A-4



50

【0135】
【化51】

【0136】前記一般式(A)で表される化合物を始めとする還元剤の使用量は好ましくは銀1モル当り $1 \times 10^{-2} \sim 10$ モル、特に $1 \times 10^{-2} \sim 1.5$ モルである。

【0137】本発明の熱現像感光材料に好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ(ビニルアルコール)、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ(ビニルピロリドン)、カゼイン、デンブアン、ポリ(アクリル酸)、ポリ(メチルメタクリル酸)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(メタクリル酸)、コポリ(スチレン-無水マレイン酸)、コポリ(スチレン-アクリロニトリル)、コポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)及びポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(ビニルアセテート)、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。親水

性でも疎水性でもよいが、本発明においては、熱現像後のカブリを低減させるために、疎水性透明バインダーを使用することが好ましい。好ましいバインダーとしては、ポリビニルブチラール、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリル酸、ポリウレタンなどがあげられる。その中でもポリビニルブチラール、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリエステルは特に好ましく用いられる。

【0138】疎水性バインダーを使用するには、その溶媒として有機溶媒が用いられる。好ましい有機溶媒としては、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン等）、ハロゲン化溶媒（塩化メチレン、クロロホルム等）、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等である。

【0139】また感光材料の表面を保護したり擦り傷を防止するために、感光性層の外側に非感光性層を有することができる。これらの非感光性層に用いられるバインダーは感光性層に用いられるバインダーと同じ種類でも異なった種類でもよい。

【0140】本発明においては、熱現像の速度を速めるために感光性層のバインダー量が $1.5 \sim 10 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。さらに好ましくは $1.7 \sim 8 \text{ g/m}^2$ である。 1.5 g/m^2 未満では未露光部の濃度が大幅に上昇し、使用に耐えない場合がある。

【0141】本発明においては、感光性層側にマット剤を含有することが好ましく、熱現像後の画像の傷つき防止のためには、感光材料の表面にマット剤を配することが好ましく、そのマット剤を感光層側の全バインダーに対し、重量比で $0.5 \sim 30\%$ 含有することが好ましい。また、支持体をはさみ感光層の反対側に非感光層を設ける場合は、非感光層側の少なくとも1層中にマット剤を含有することが好ましく、感光材料のすべり性や指紋付着防止のためにも感光材料の表面にマット剤を配することが好ましく、そのマット剤を感光層側の反対側の層の全バインダーに対し、重量比で $0.5 \sim 40\%$ 含有することが好ましい。

【0142】マット剤の形状は、定形、不定形どちらでも良いが、好ましくは定形で、球形が好ましく用いられる。本発明に用いられるマット剤は、平均粒径が $0.5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、更に好ましくは $1.0 \mu\text{m} \sim 8.0 \mu\text{m}$ である。ここにマット剤の粒径は球形換算した直径のことを示すものとする。又、粒子サイズ分布の変動係数としては、 50% 以下であることが好ましく、更に好ましくは 40% 以下であり、特に好ましくは 30% 以下となるマット剤である。

【0143】ここで、粒子サイズ分布の変動係数は、下記の式で表される値である。

【0144】

$(\text{粒径の標準偏差}) / (\text{粒径の平均値}) \times 100$

本発明の熱現像感光材料は支持体上に少なくとも一層の感光性層を有している。支持体の上に感光性層のみを形成しても良いが、感光性層の上に少なくとも1層の非感光性層を形成することが好ましい。感光性層に通過する光の量又は波長分布を制御するために感光性層と同じ側にフィルター染料層および/又は反対側にアンチハレーション染料層、いわゆるバック層を形成しても良いし、感光性層に染料又は顔料を含ませても良い。用いられる染料としては所望の波長範囲で目的の吸収を有するものであればいかなる化合物でも良いが、例えば特開昭59-6481号、同59-182436号、米国特許第4,271,263号、同第4,594,312号、欧州特許公開533,008号、同652,473号、特開平2-216140号、同4-348339号、同7-191432号、同7-301890号などに記載の化合物が好ましく用いられる。

【0145】またこれらの非感光性層には前記のバインダーやマット剤を含有することが好ましく、さらにポリシロキサン化合物やワックスや流動パラフィンのようなスベリ剤を含有してもよい。

【0146】また、本発明の熱現像感光材料には、塗布助剤として各種の界面活性剤を用いることができる。その中でもフッ素系界面活性剤が、帯電特性を改良したり、斑点状の塗布故障を防ぐために好ましく用いられる。用いられるフッ素系界面活性剤としては、アニオン性、カチオン性、ノニオン性いずれでも良いが、その中でもノニオン性のものが好ましい。

【0147】感光性層は複数層にしても良く、また階調の調節のため感度を高感層/低感層又は低感層/高感層にしても良い。

【0148】本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理にて写真画像を形成するもので、還元可能な銀源（有機銀塩）、感光性ハロゲン化銀、還元剤及び必要に応じて銀の色調を抑制する色調剤を（有機）バインダーマトリックス中に分散した状態で含有していることが好ましい。本発明の熱現像感光材料は常温で安定であるが、露光後高温（例えば、 $80^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$ ）に加熱することで現像される。加熱することで有機銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光でハロゲン化銀に発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。この反応過程は、外部から水等の処理液を供給することなしで進行する。

【0149】本発明に用いられる好適な色調剤の例はResearch Disclosure第17029号に開示されている。好ましい色調剤としてはフタラゾン又はフタラジンである。

【0150】本発明には現像を抑制あるいは促進させ現

像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。

【0151】本発明の熱現像感光材料中にはかぶり防止剤が含まれても良い。

【0152】本発明の熱現像感光材料には増感色素が使用できる。本発明に使用される有用な増感色素は例えば Research Disclosure Item 17643IV-A項(1978年12月p. 23)、同 Item 1831X項(1978年8月p. 437)に記載もしくは引用された文献に記載されている。特に各種スキャナ光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。例えば特開平9-34078号、同9-54409号、同9-80679号記載の化合物が好ましく用いられる。

【0153】各種の添加剤は感光性層、非感光性層、又はその他の形成層のいずれに添加しても良い。本発明の熱現像感光材料には例えば、界面活性剤、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤、被覆助剤等を用いても良い。これらの添加剤及び上述したその他の添加剤は Research Disclosure Item 17029(1978年6月p. 9~15)に記載されている化合物を好ましく用いることができる。

【0154】本発明で用いられる支持体は、現像処理後に所定の光学濃度を得るため、及び現像処理後の画像の変形を防ぐためにプラスチックフィルム(例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド、ナイロン、セルローストリアセテート、ポリエチレンナフタレート)であることが好ましい。

【0155】その中でも好ましい支持体としては、ポリエチレンテレフタレート(以下PETと略す)及びシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を含むプラスチック(以下SPSと略す)の支持体が挙げられる。支持体の厚みとしては50~300 μ m程度、好ましくは70~180 μ mである。また熱処理したプラスチック支持体を用いることもできる。

【0156】本発明においては帯電性を改良するために金属酸化物および/または導電性ポリマーなどの導電性化合物を構成層中に含ませることができる。これらはいずれの層に含有させてもよいが、好ましくは下引層、バック層、感光性層と下引の間の層などに含まれる。本発明においては米国特許第5,244,773号カラム14~20に記載された導電性化合物が好ましく用いられる。

【0157】本発明の感材を露光する方法に特に制限はない。例えばタングステンランプ、水銀ランプ、レーザー光源、CRT光源、キセノンランプ、ヨードランプなどを用いることができる。これらのうち特に好ましいも*

バック層塗布液:

*のはレーザー光源である。

【0158】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0159】実施例1

(乳剤Aの調製)水900ml中にイナートゼラチン7.5g及び臭化カリウム10mgを溶解して温度35℃、pHを3.0に合わせた後、硝酸銀74gを含む水溶液370mlと(98/2)のモル比の臭化カリウムと沃化カリウムを含む水溶液及び〔Ir(NO)C15〕塩を銀1モル当たり 1×10^{-6} モル及び塩化ロジウム塩を銀1モル当たり 1×10^{-6} モルを、pAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で添加した後、pH8.7、pAg6.5にして還元増感を行った。その後4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを添加しNaOHでpHを5に調整して平均粒子サイズ0.06 μ m、単分散度10%の投影直径面積の変動係数8%、〔100〕面比率87%の立方体沃臭化銀粒子を得た。この乳剤にゼラチン凝集剤を用いて凝集沈降させ脱塩処理後フェノキシエタノール0.1gを加え、pH5.9、pAg7.5に調整して、ハロゲン化銀乳剤を得た。

【0160】(ベヘン酸Na溶液の調製)945mlの純水にベヘン酸32.4g、アラキジン酸9.9g、ステアリン酸5.6gを90℃で溶解した。次に高速で攪拌しながら1.5Mの水酸化ナトリウム水溶液98mlを添加した。次に濃硝酸0.93mlを加えた後、55℃に冷却して30分攪拌させてベヘン酸Na溶液を得た。

【0161】(ベヘン酸銀とハロゲン化銀Aのアレフォーム乳剤の調製)上記のベヘン酸Na溶液に前記ハロゲン化銀乳剤Aを15.1g添加し水酸化ナトリウム溶液でpH8.1に調整した後に1Mの硝酸銀溶液147mlを7分間かけて加え、さらに20分攪拌し限外濾過により水溶性塩類を除去した。できたベヘン酸銀は平均粒子サイズ0.8 μ m、単分散度8%の粒子であった。分散物のフロックを形成後、水を取り除き、更に6回の水洗と水の除去を行った後乾燥させた。

【0162】(感光性乳剤の調製)できあがったアレフォーム乳剤にポリビニルブチラール(平均分子量3000)のメチルエチルケトン溶液(17wt%)544gとトルエン107gを徐々に添加して混合した後に、4000psiで分散させた。

【0163】(バック面側塗布)以下の組成のバック層塗布液を、2軸延伸した厚さ175 μ mのポリエチレンテレフタレート支持体の一方の面に、押し出しコーターでウェット膜厚30 μ mになるように塗布し、60℃3分で乾燥した。

【0164】

81

82

セルロースアセテートブチレート(10%メチルエチルケトン溶液)

15 ml/m²

染料-B

7 mg/m²

染料-C

7 mg/m²

マツト剤: 単分散度15%、平均粒子サイズ8μmの単分散シリカ

30 mg/m²

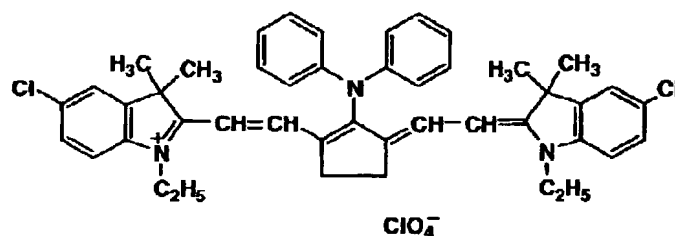
フッ素系界面活性剤 F-8

10 mg/m²

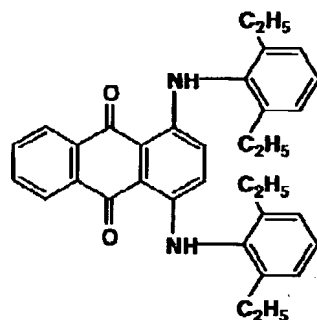
【0165】

* * 【化52】

染料-B



染料-C



フッ素系界面活性剤 F-8



【0166】(感光層面側塗布) 以下の組成の感光層塗 ※ 2.4 g/m² になる様に調整して塗布した。その後、
 布液とその上に保護層塗布液を、バック面の反対側に、 65℃で10分乾燥を行った。
 押し出しコーターで重層塗布した。その際、塗布銀量が※40 【0167】

感光層塗布液1:

アレフォーム乳剤	240 g
増感色素-1 (0.1%メタノール溶液)	1.7 ml
ビリジニウムプロミドベルプロミド (6%メタノール溶液)	3 ml
臭化カルシウム (0.1%メタノール溶液)	1.7 ml
2-4-クロロベンゾイル安息香酸 (12%メタノール溶液)	9.2 ml
2-メルカプトベンズイミダゾール (1%メタノール溶液)	11 ml
トリプロモメチルスルホビリジン (5%メタノール溶液)	17 ml
現像剤 A-4 (20%メタノール溶液)	29.5 ml
ヒドラジン誘導体 H-14	0.75 g

(43)

特開2000-199936

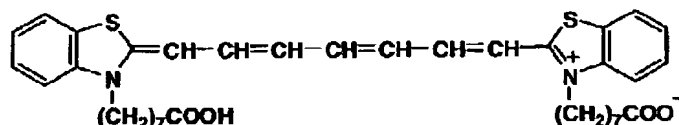
83
4級オニウム化合物 P-50
アミン化合物 Na-14
フタラジン
4-メチルフタル酸
テトラクロロフタル酸

84
0.5g
1.0g
0.6g
0.25g
0.2g

【0168】

* * 【化53】

増感色素-1



【0169】

表面保護層塗布液1:

アセトン	5ml/m ²
メチルエチルケトン	21ml/m ²
セルロースアセテートブチレート	2.3g/m ²
メタノール	7ml/m ²
フタラジン	250mg/m ²
本発明の環状酸無水物	表1に示す
マツト剤: 単分散度10%、平均粒子サイズ4μm単分散	
ポリメチルメタクリレート	200mg/m ²
フッ素系界面活性剤 F-5	10mg/m ²
C ₁₂ F ₂₅ (CH ₂ CH ₂ O) ₁₀ C ₁₂ F ₂₅	

このようにして作製した試料を23℃、50%RHで3日間保存した後に、以下の評価を行った。

【0170】《膜強度の評価》試料を23℃、50%RHの条件で2時間調湿した後、半径0.25mmのサファイヤボールを先端に有する針を試料の感光層面に圧着し、毎秒5mmの速度で表面上を平行移動させながら0~200g重の範囲で針にかかる荷重を連続的に変化させ、試料面に損傷が生じ始める荷重を測定することで評価した。

【0171】《経時カブリの評価》未露光の試料を半径20cmの円筒径のヒートドラムを有する自動現像機を用いて110℃、15秒で熱現像処理した。その際、現像は23℃、50%RHに調湿した部屋で行った。得られた試料の濃度を測定して評価した。さらに経時代用評価として50℃、50%RHのサーモ機に3日間保存(ここでは、サーモ投入と言う。)した後、同様の評価※

※を行った。

【0172】《硬調性の評価》試料をイメージセッターの代替として、810nmの半導体レーザーを有する感光計でウェッジを介して露光した。そして半径20cmの円筒径のヒートドラムを有する自動現像機を用いて110℃、15秒で熱現像処理した。その際、露光及び現像は23℃、50%RHに調湿した部屋で行った。さらに経時代用評価として50℃、50%RHの条件下で3日間保存した後、同様の評価を行った。

【0173】ガンマは下記の式により算出した。

【0174】(濃度1.5-0.1)/[10g(濃度1.5を与える露光量)-10g(濃度0.1を与える露光量)]。

【0175】結果を表1に示す。

【0176】

【表1】

No.	環状酸無水物		膜強度 (g)	経時安定性 (未露光部濃度)		硬調性 (ガンマ)		備考
	化合物	添加量 (mol/m ²)		サーモ投入前	サーモ投入後	サーモ投入前	サーモ投入後	
1	—	—	35	0.23	0.92	8.8	3.5	比較
2	1-1	1×10 ⁻⁵	123	0.05	0.07	11.2	10.3	本発明
3	1-1	1×10 ⁻³	135	0.04	0.06	11.1	10.2	本発明
4	1-2	1×10 ⁻⁴	131	0.05	0.07	11.2	10.3	本発明
5	1-3	1×10 ⁻⁴	127	0.05	0.09	10.5	11.5	本発明
6	1-4	1×10 ⁻⁴	121	0.07	0.08	13.4	12.9	本発明
7	1-5	1×10 ⁻⁵	132	0.05	0.08	11.3	11.3	本発明
8	1-6	1×10 ⁻³	126	0.06	0.07	10.8	11.5	本発明
9	1-7	1×10 ⁻⁴	129	0.06	0.09	12.6	12.2	本発明
10	1-8	1×10 ⁻⁴	118	0.07	0.09	11.5	10.9	本発明
11	1-9	1×10 ⁻³	122	0.05	0.06	12.7	11.4	本発明
12	1-10	1×10 ⁻³	105	0.06	0.08	13.6	13.3	本発明
13	1-11	1×10 ⁻³	127	0.05	0.07	12.2	10.8	本発明
14	1-12	1×10 ⁻⁴	119	0.04	0.09	13.0	12.1	本発明
15	1-13	1×10 ⁻⁵	101	0.05	0.09	10.9	11.7	本発明

【0177】環状酸無水物を添加して形成した本発明の感光材料は、膜強度に優れ、サーモ投入してもカブリが低く、かつ硬調性に優れていることがわかる。

【0178】実施例2

*

表面保護層塗布液2:

アセトン	5 ml/m ²
メチルエチルケトン	21 ml/m ²
セルロースアセテートブチレート	2.3 g/m ²
メタノール	7 ml/m ²
フタラジン	250 mg/m ²
本発明のアセタール化合物	表2に示す
本発明のカルボン酸化合物	表2に示す
本発明のスルホン酸化合物	表2に示す
マット剤: 単分散度10%、平均粒子サイズ4 μmの単分散	
ポリメチルメタクリレート	200 mg/m ²
フッ素系界面活性剤 (F-5)	10 mg/m ²

実施例1と同様に評価した結果を表2に示す。

※【表2】

【0180】

※

*感光層側の表面保護層塗布液を表面保護層塗布液2にする以外は実施例1と同様にして試料を作製した。

【0179】

No.	アセタール化合物		カルボン酸、スルホン酸		膜強度 (g)	経時安定性 (未露光部濃度)		硬調性 (ガンマ)		備考
	化合物	添加量 (mol/m ²)	化合物	添加量 (mol/m ²)		サーモ投入前	サーモ投入後	サーモ投入前	サーモ投入後	
1	—	—	—	—	27	0.23	0.92	8.8	3.5	比較
2	—	—	a-7	1×10 ⁻⁴	38	0.16	0.86	7.6	4.1	比較
3	2-6	1×10 ⁻⁴	—	—	29	0.13	0.79	9.9	4.0	比較
4	2-6	1×10 ⁻⁴	a-7	1×10 ⁻⁴	108	0.05	0.07	11.2	10.3	本発明
5	2-1	1×10 ⁻⁴	a-1	1×10 ⁻³	122	0.04	0.05	10.5	11.5	本発明
6	2-2	1×10 ⁻⁴	a-2	1×10 ⁻³	130	0.07	0.08	13.4	12.9	本発明
7	2-3	1×10 ⁻⁴	a-3	1×10 ⁻³	135	0.05	0.08	11.3	11.3	本発明
8	2-4	1×10 ⁻³	a-4	1×10 ⁻⁴	128	0.06	0.07	10.8	11.5	本発明
9	2-5	1×10 ⁻⁴	a-5	1×10 ⁻³	115	0.05	0.09	12.6	12.2	本発明
10	2-7	1×10 ⁻⁴	a-6	1×10 ⁻⁴	124	0.04	0.06	11.5	10.9	本発明
11	2-8	1×10 ⁻³	a-8	1×10 ⁻⁴	110	0.05	0.07	12.7	11.4	本発明
12	2-10	1×10 ⁻⁴	a-9	1×10 ⁻⁴	122	0.06	0.06	13.6	13.3	本発明
13	2-17	1×10 ⁻⁵	a-10	1×10 ⁻⁵	105	0.05	0.07	12.2	10.8	本発明
14	2-18	1×10 ⁻⁵	a-11	1×10 ⁻⁴	124	0.06	0.08	13.0	12.1	本発明
15	2-19	1×10 ⁻⁴	a-12	1×10 ⁻⁴	115	0.07	0.09	10.9	11.7	本発明

【0181】アセタール化合物を添加して形成した本発明の感光材料は、膜強度に優れ、サーモ投入してもカブリが低く、かつ硬調性に優れていることがわかる。

【0182】実施例3

表面保護層塗布液3:

アセトン	5 ml/m ²
メチルエチルケトン	21 ml/m ²
セルロースアセテートブチレート	2.3 g/m ²
メタノール	7 ml/m ²
フタラジン	250 mg/m ²
本発明のカルボジイミド化合物	表3に示す
本発明の酸無水物	表3に示す
マット剤: 単分散度10%、平均粒子サイズ4 μmの単分散	
ポリメチルメタクリレート	200 mg/m ²
フッ素系界面活性剤 (F-5)	10 mg/m ²

実施例1と同様に評価した結果を表3に示す。

【0184】

20* 感光層側の表面保護層塗布液を表面保護層塗布液3にする以外は実施例1と同様にして試料を作製した。

【0183】

*

※【表3】

※

No.	カルボジイミド化合物		酸無水物		膜強度 (g)	経時安定性 (未露光部濃度)		硬調性 (ガンマ)		備考
	化合物	添加量 (mol/m ²)	化合物	添加量 (mol/m ²)		サーモ投入前	サーモ投入後	サーモ投入前	サーモ投入後	
1	—	—	—	—	35	0.23	0.92	8.8	3.5	比較
2	—	—	3-15	1×10 ⁻⁴	38	0.21	0.91	7.6	4.1	比較
3	c-10	1×10 ⁻⁵	—	—	29	0.18	0.87	9.9	4.0	比較
4	c-10	1×10 ⁻⁵	3-15	1×10 ⁻⁴	111	0.07	0.08	11.2	10.3	本発明
5	c-1	1×10 ⁻⁴	3-1	1×10 ⁻⁴	127	0.06	0.06	10.5	11.5	本発明
6	c-2	1×10 ⁻⁴	3-3	1×10 ⁻⁴	118	0.04	0.05	13.4	12.9	本発明
7	c-2	1×10 ⁻³	3-16	1×10 ⁻⁵	123	0.05	0.07	11.3	11.3	本発明
8	c-3	1×10 ⁻⁴	3-4	1×10 ⁻⁴	131	0.06	0.09	10.8	11.5	本発明
9	c-4	1×10 ⁻⁴	3-7	1×10 ⁻⁴	120	0.05	0.08	12.6	12.2	本発明
10	c-5	1×10 ⁻⁴	3-8	1×10 ⁻³	115	0.07	0.09	11.5	10.9	本発明
11	c-6	1×10 ⁻⁴	3-9	1×10 ⁻³	106	0.04	0.06	12.7	11.4	本発明
12	c-7	1×10 ⁻⁴	3-11	1×10 ⁻⁴	126	0.06	0.08	13.6	13.3	本発明
13	c-7	1×10 ⁻³	3-17	1×10 ⁻⁵	133	0.05	0.06	12.2	10.8	本発明
14	c-8	1×10 ⁻⁴	3-12	1×10 ⁻⁴	124	0.06	0.07	13.0	12.1	本発明
15	c-9	1×10 ⁻⁵	3-13	1×10 ⁻⁴	136	0.06	0.08	10.9	11.7	本発明

【0185】カルボジイミド化合物と酸無水物を添加して作製した本発明の感光材料は、膜強度に優れ、サーモ投入してもカブリが低く、かつ硬調性に優れていることがわかる。

* 【0186】実施例4

表面保護層塗布液を表面保護層塗布液4にする以外は実施例1と同様にして試料を作製した。

* 【0187】

表面保護層塗布液4：

アセトン	5 ml/m ²
メチルエチルケトン	21 ml/m ²
セルロースアセテートブチレート	2.3 g/m ²
メタノール	7 ml/m ²
フタラジン	250 mg/m ²
本発明の2-置換アクリレート化合物	表4に示す
マツト剤：単分散度10%、平均粒子サイズ4 μmの単分散	
ポリメチルメタクリレート	200 mg/m ²
フッ素系界面活性剤 (F-5)	10 mg/m ²

実施例1と同様に評価した結果を表4に示す。

* 【表4】

【0188】

※

91

92

No.	2-置換アクリレート化合物		膜強度 (g)	経時安定性 (未露光部濃度)		硬調性 (ガンマ)		備考
	化合物	添加量(mol/m ²)		サーモ投入前	サーモ投入後	サーモ投入前	サーモ投入後	
1	—	—	33	0.25	1.15	8.8	3.5	比較
2	4-1	1×10 ⁻⁴	108	0.04	0.05	11.2	10.3	本発明
3	4-2	1×10 ⁻⁴	108	0.05	0.06	12.1	11.0	本発明
4	4-3	1×10 ⁻⁴	108	0.04	0.05	11.9	11.1	本発明
5	4-4	1×10 ⁻⁴	115	0.05	0.06	10.5	11.5	本発明
6	4-5	1×10 ⁻⁴	133	0.07	0.09	13.4	12.9	本発明
7	4-6	1×10 ⁻⁵	111	0.05	0.08	11.3	11.3	本発明
8	4-7	1×10 ⁻⁵	126	0.06	0.07	10.8	11.5	本発明
9	4-8	1×10 ⁻³	133	0.05	0.08	12.6	12.2	本発明
10	4-9	1×10 ⁻³	139	0.07	0.08	11.5	10.9	本発明
11	4-10	1×10 ⁻⁵	131	0.05	0.06	12.7	11.4	本発明
12	4-11	1×10 ⁻⁴	122	0.06	0.08	13.6	13.3	本発明
13	4-12	1×10 ⁻³	129	0.05	0.07	12.2	10.8	本発明
14	4-13	1×10 ⁻⁴	135	0.06	0.08	13.0	12.1	本発明
15	4-14	1×10 ⁻⁴	124	0.04	0.04	10.9	11.7	本発明

【0189】2-置換アクリレート化合物を添加して作 20*【0190】

製した本発明の感光材料は、膜強度に優れ、サーモ投入してもカブリが低く、かつ硬調性に優れていることがわかる。

*

【発明の効果】本発明の熱現像感光材料は、膜強度及び経時安定性に優れ、長期間保存した後でも硬調な画像を得ることができる。